

平成20年度 修士論文

漆白色化に向けた UV 硬化樹脂導入の検討

平成21年2月17日

香川大学大学院 材料創造工学専攻

指導教員： 神垣良昭 教授

07g580 山本祐輝

目次

第1章 序論

- 1. 1 背景
- 1. 2 関連研究
- 1. 3 本研究のねらい

第2章 白色度を改善した白漆作製に向けて

- 2. 1 漆の黒色化の原因
- 2. 2 黒色化を抑える方法の検討

第3章 サンプル及び実験装置について

- 3. 1 漆について
- 3. 2 アロニックスについて
- 3. 3 ESR 装置について
- 3. 4 走査型電子顕微鏡(SEM) の原理
- 3. 5 分光光度系について

第4章 焼き付け乾燥法を用いた漆硬化

- 4. 1 実験目的
- 4. 2 サンプルの作製方法
- 4. 3 実験結果と考察

第5章 UV 硬化樹脂を用いた漆硬化

- 5. 1 UV 硬化樹脂を用いた予備実験
 - 5. 1. 1 実験目的
 - 5. 1. 2 実験方法
 - 5. 1. 3 実験結果と考察

5. 2 UV 硬化樹脂を用いた白色化の検討

5. 2. 1 実験目的

5. 2. 2 実験方法

5. 2. 3 実験結果と考察

5. 3 N₂ ガス下で UV 硬化樹脂を用いた硬化法の検討

5. 3. 1 実験目的

5. 3. 2 実験方法

5. 3. 3 実験結果と考察

第6章 分光光度系を用いたスペクトル比較

6. 1 実験目的

6. 2 実験方法

6. 3 実験結果と考察

第7章 白漆の性質を検討

7. 1 ESR を用いたラジカルによる検討

7. 1. 1 実験目的

7. 1. 2 実験方法

7. 1. 3 実験結果と考察

7. 2 SEM による表面観察

7. 2. 1 実験目的

7. 2. 2 実験方法

2. 3 実験結果と考察

7. 3 抗菌試験

7. 3. 1 実験目的

7. 3. 2 実験方法

7. 3. 3 実験結果と考察

第8章 結論

参考文献

謝辞

第1章 序論

1. 1 背景

漆の色は、漆黒や朱色など濃い色がほとんどを占めていて、消費者ニーズも漆黒や朱色を求める傾向だった。しかし最近消費者の個性化傾向を反映して、各種製品のカラー化が目立っている。したがって明るく鮮やかな色彩をもつ色漆を作製することは、関連業界における重要な課題となっている。

古くからの白色顔料である鉛白や胡粉は漆と反応して黒色化してしまうため、これまで白い漆器はなかった。しかし近年、酸化チタン粉末を顔料として漆に混ぜることで、白色の漆芸が可能になった。ところが、白色といってもベージュ色に近く、純白色は出せていない。純白色の漆を作製することが出来れば、白色塗料として用いられなかった漆を活用する機会が増え、漆芸の普及に繋がると考えた。

以下にこれまで研究されてきたことを記述する。

1. 2 関連研究

(1) 新規顔料を導入するための研究について

塗料、インク、プラスチック用顔料は1950年代半ばから、様々な有機顔料が開発され、鮮やかで耐光性の良い顔料が入手可能となった。現在市販されている顔料はその成分、組成は共通であるものの、塗料には塗料用、インクにはインク用、プラスチック用と、それぞれの用途に応じて界面活性剤などで表面処理が施されており、一部の無機顔料を除いて漆には、これらの表面処理剤がマイナスに作用することが多く、安易に使用すると、しばしば乾燥不良や漆膜の変色、劣化を起こす。^{[1],[2]}

近年、消費者の個性化傾向や高級品嗜好を反映して、黒や朱等の伝統的な色彩ばかりでなく、様々な色漆が要望され、明度や彩度の高い各色を発現できる色漆の作製が大きな課題となってきた。阿佐見氏の研究グループ^[3]は131種の

塗料用顔料を入手し、漆との適合性を検討した結果、発色性能と耐光性が良好で、粘度、顔料分散、乾燥時間等、実用的観点から問題のない 29 種を選び、マンセル色相環に平均に分布する彩度 5 以上の鮮やかな色漆膜を得た。さらに、①現在問題がなく使用実績のある朱色系顔料とマンセル色相環上で重複している顔料を除き、②カドミウムやクロム等の毒性のある物質を含む顔料を除き、③同系色の顔料を整理し、これらの顔料とルチル型酸化チタン（表面処理なし）の計 9 種の顔料を選択した。その 9 種と色漆のデータを表 1.1 に示す。

表 1.1 使用した 9 顔料と色漆のデータ

No	顔料名	顔料色	メーカー	混合比 (/漆 100)	白色漆混合比 (色漆/白色漆)	発色後の色彩
1	oumikocoat SC Yellow 2 GK	7.1 YR 7.5/10.9	住友化学(株)	20	-	10.5 YR 4.2/5.2
2	Lionol Yellow GGTN	4.0 Y 8.4/14.8	東洋インキ製造(株)	20	-	7.1 Y 4.6/5.8
3	Daipyroxide Green # 9320	2.3 G 5.1/8.9	大日精化工業(株)	50	-	1.9 G 3.6/5.3
4	Lionol Green YS	5.1 BG 2.0/3.0	東洋インキ製造(株)	10	5/5	0.9 BG 4.9/7.0
5	Fastgen Blue GNPT	8.7 PB 2.0/6.4	大日本インキ化学工業(株)	5	5/5	2.6 B 4.4/5.7
6	HELIO Fast Violet EB	1.6 RP 3.0/0.8	バイエルジャパン(株)	5	6/4	1.0 P3.7/6.3
7	Fastgen Super Magenta R	9.8 RP 2.8/8.9	大日本インキ化学工業(株)	5	4/6	5.2 RP 4.5/7.0
8	Lionol Red 2 BNF	9.0 R 3.1/8.9	東洋インキ製造(株)	15	4/6	7.8 RP 4.2/7.2
9	KORNOS KR-310		チタン工業(株)	100	-	1.2 Y 7.3/1.6

木下氏^[4]はさらに実用性の高い色漆を目指して次の実験を行った。顔料と素黒目漆との混合比（PVC：顔料容積濃度）を変えて混練し、その呈色と色調の経時変化を調べた。さらに粘度、顔料分散、隠蔽率、乾燥時間、光沢、付着強さの試験を行った。その結果を 5 項目に整理して次のように報告した。

①明度、彩度が低い場合に白色顔料を適量混合した色漆を作成することが有効である。②色漆の Y 値～PVC の関係曲線は極大値を有する。③色漆の色度図（ $x \sim y$ ）上の変化は PVC の増加に伴い赤色系色漆は直線的变化を、その他の色系は曲線的变化をする。④実用試験により、発色性の点から最適 PVC を決定できた。⑤現場で経験的に行なわれている顔料濃度 50%（見せかけ容積比で顔料/漆 = 1 / 1）は、最適 PVC とほぼ一致しており、その妥当性を検討できた。

林氏^[5]の研究グループは、本朱および淡口朱（いずれも硫化水銀）を選び、朱合漆 2 種と混練して得た朱漆について、顔料と漆の混合比を醸成期間（貯蔵時間：現場では「ねかし」と呼ぶ）を変えて作製した膜を試料とし、色彩や物性

(硬さおよび引っ張り強さと破壊伸び)の経時変化を調べた。そして本朱と淡口朱の色彩の変化や発色の違い、さらに物性が安定するまでの時間を明らかにした。

小磯氏^[6]は、中塗りの色彩が上塗りのそれにどのように影響するか等について測色により検討し、朱塗と根来塗の分類を試みた。さらに朱漆や洗朱漆、べんがら漆、白漆、黄漆の呈色について、顔料混合比、乾燥時の試験片の設置方法、混練後の貯蔵時間の差によって、漆膜色彩がどう変化するかを検討した。また黒漆に朱やべんがらを加えた潤(うるみ)漆の色調分類と呼称^[7]についても同様の研究を行っている。

また、着色透明漆の開発も行われた。中西氏^[8]の研究グループは春慶漆器の色調が黄、赤と単調であることから、光沢と透明度を保ちながら多彩化を図るため、金属錯塩染料を漆に添加して耐光性の良いカラークリヤー漆「透彩漆」を提案した。

一般に使用されている顔料は、有機、無機を問わず用途にあった適正な粒径、表面処理等がなされているが、漆用としては弊害のあるものがある。表面処理剤は、その化学構造からもラッカーゼの働きを阻害するものがあり、生産ロットや処理剤の変更によって突然使えなくなることが、しばしば起こる。漆用顔料を提供するメーカーは、漆という特殊な用途で使用することから、十分な配慮テストを繰り返し、安易な選択や導入には充分注意を払ってから供給する必要がある。

また、現在使用されている漆用顔料は、現行の法律や規制でゆるされたものであるが、カドミウム系顔料のように時代や社会環境の変化によって法律や規制が変化するため、必要ならば「製品安全シート(MSDS)」を要求して、その顔料の特性を理解しておくほうがよいとされている。

(2) 白漆の調整と混合の研究

顔料は塗料にとって異物であるから、塗膜のためには少ないほうが好ましいが、色を出すためには多く入れるほうが良い。その妥協点で顔料混合比が決まる。使用する漆は、塗立ての時は朱合漆を、またろいろ仕上げの時は素黒目漆を用いる。素黒目漆のほうが漆自身の色が濃いので、顔料は少し多めに入れるほうがよい。白色顔料には無機顔料の酸化チタンが使われる。従来はアナターゼ型酸化チタンが使用されていたが、ルチル型に比べて耐光性に劣るので、使用量は減っている。ルチル型酸化チタンは亜鉛、アルミ、シリカなどで表面処理されたものが一般的で、時として表面処理剤が漆に影響を及ぼし、黒みを帯びること等があり、表面処理をしていないものを使うのが一般的である。両者とも二次凝集しているので色むらが出やすく分散に注意が必要である。

漆塗りの現場では経験的に、色漆は湿度を低くしゆっくり硬化させれば透明性の良い漆膜が得られると一般に言われている⁹⁾。一般的に用いられている混合比は以下の通りである。

ルチル型酸化チタン (100~150) : 漆 (100) (顔料混合比)

(3) 漆の通常の乾燥に対する研究

漆の乾燥過程の第一歩はラッカーゼにより起こされる。ラッカーゼは漆の硬化に寄与する酵素である。一般にラッカーゼは 20~30℃、70~80%RH 程度の雰囲気下で良好に働き、酵素作用による酸化還元反応を引き起こす。この反応によって主成分のウルシオールが重合して硬化が始まる。ラッカーゼによるウルシオールの初期反応を図 1.1 に示す。

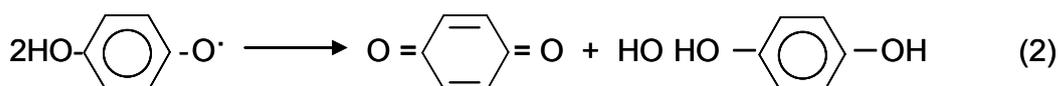
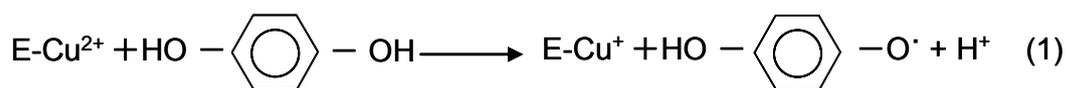


図 1.1 ウルシオールキノンに対するラッカーゼの作用

漆乾燥の初期反応には様々な形態があるが、その代表的な例は図 1.2 のような反応である。

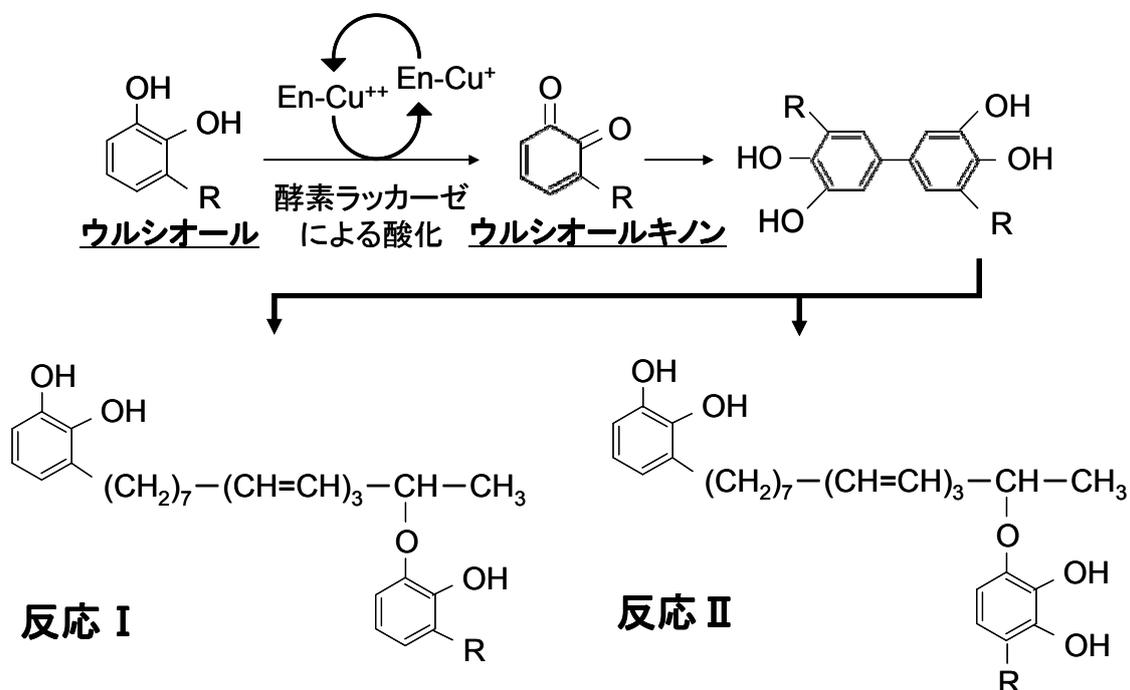


図 1.2 ウルシオールの初期反応

まず、ウルシオールはラッカーゼの作用によりセミキノラジカルを経て、ウルシオールキノンを生成する。このときラッカーゼの 2 価の銅が 1 価になり、働きが停止する。ところが 1 価の銅は空気中の酸素を取り込み容易に 2 価に酸化され、これが繰り返される。生成されたウルシオールキノンはウルシオールと反応し、ウルシオールの多量体を形成していく。熊野氏^{[10]・[13]}の研究グループはウルシオールダイマーのタイプや収量を詳細に調べ、漆乾燥の初期反応を明らかにした。また、見城氏^[14]は同じく漆乾燥の初期反応において、ウルシオールやウルシオールオリゴマーがウルシオールキノンと反応し、さらに高次の重合体を形成することを明らかにした。その後、ウルシオールは図 1.3 に示すように、乾性油と同じく不飽和側鎖が酵素酸化反応により過酸化物を生成して、これが側鎖-側鎖の架橋を誘導し架橋速度を上げていく。これらの過程についても、熊野氏^[15]や見城氏^[14]が報告している。

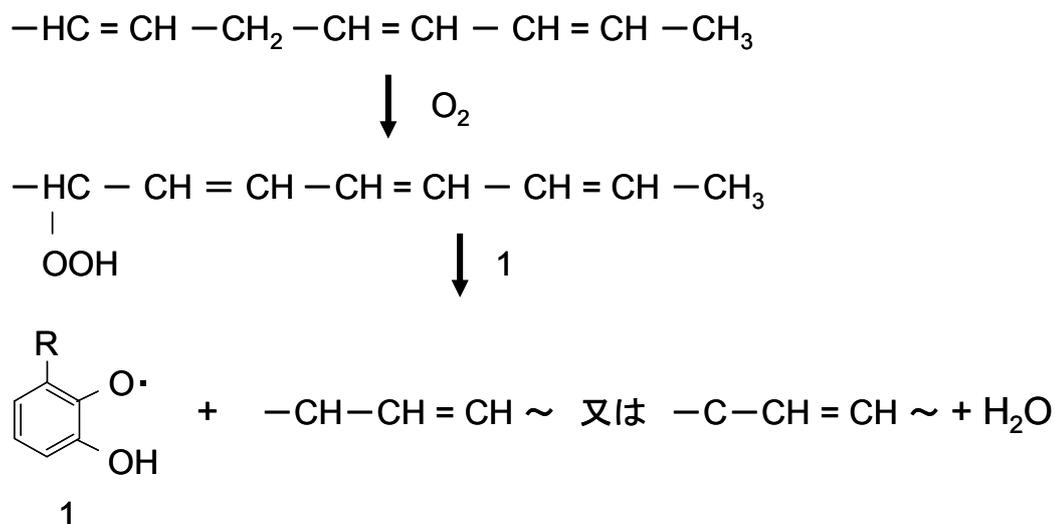


図 1.3 ウルシオール側の側鎖の酵素酸化反応

(4) 焼き付け乾燥法

前述した漆の乾燥法は金属に対する膜の付着性が悪いとされる。付着性良く漆を金属に塗装する場合に、焼き付け乾燥法を行う。通常 150℃前後で 1 時間ほど行う。焼き付け乾燥の研究は少なく、硬化機構も実験的には充分には立証されていない。150℃前後であれば当然ラッカーゼは失活し（50℃付近から失活する）、通常の漆の反応機構でないことは明らかである。Tyman 氏^[16]は図 1.4 に示すように不飽和側鎖のディールス・アルダー反応、カテコール核のアルケンへの付加反応を提案している。

以上の研究成果の中で、白漆の白色度を革新的に高める方法は今のところ未解決の課題である。また、一般的な漆には抗菌効果があることは知られているが、白漆に抗菌効果があるという報告もなされていない。

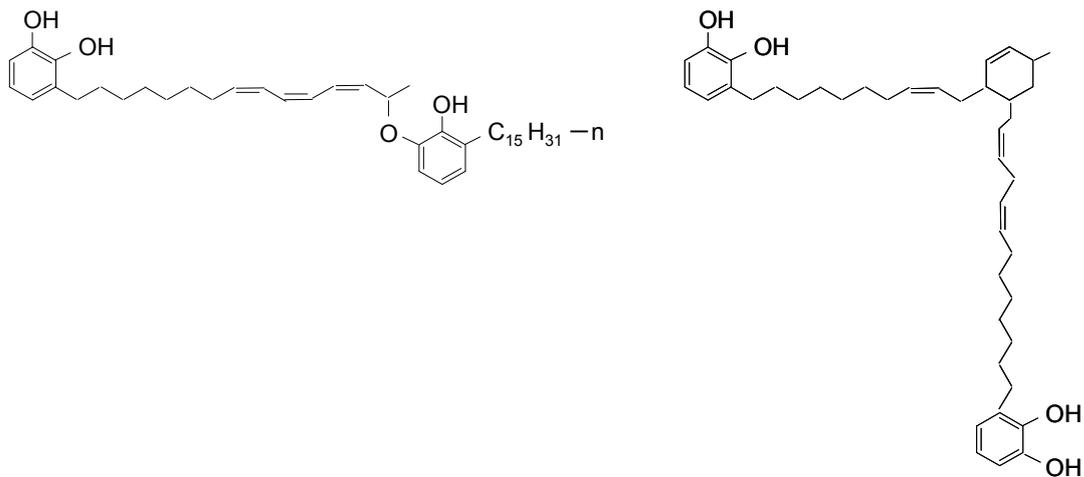


図 1.4 漆の加熱反応

1. 3 本研究のねらい

本研究では、白漆の白色度を高めることを第一目的とし、従来の方法で作製した白漆と UV 硬化樹脂を用いて作製した白漆との白色度の比較を行った。白漆は自分で作製したものをを用いたが、参考として作品を示す。図 1.5



図 1.5 白漆塗中棗 松笠松葉蒔絵

漆風呂（20～30℃、70～80%RH）で作製した漆膜と焼き付け乾燥法により作製した漆膜には抗菌効果があることを私の修論中間報告で示した。図 1.6 及び図 1.7

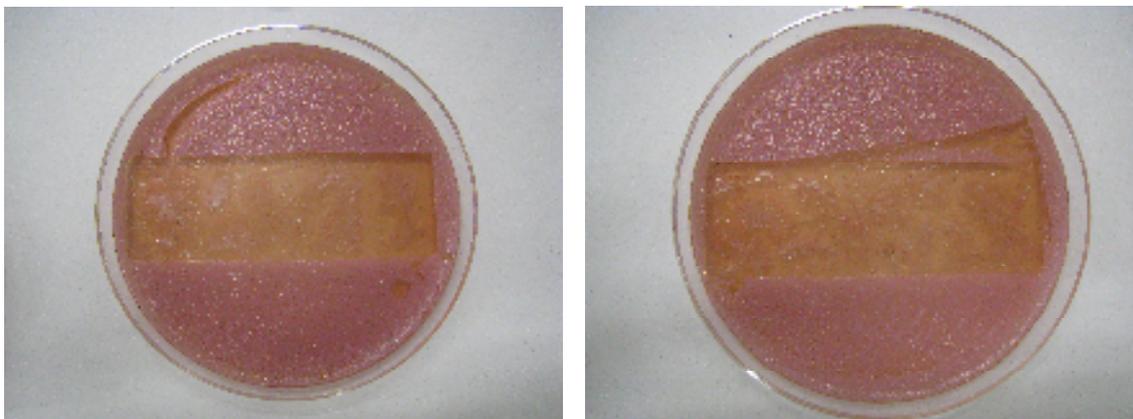


図 1.6 30℃で硬化した漆を置いた培地 図 1.7 140℃で硬化した漆を置いた培地

今回もこの手法を用いて従来の方法で作製した白漆と UV 硬化樹脂を用いて作製した二つのサンプルの抗菌効果を検討した。

第2章 白漆の作製に向けて

2.1 漆の黒色化の原因

漆は重合する際に、ウルシオール¹の酸化物であるウルシオールキノン²を生成する。ウルシオールキノンは黒色を呈する。通常行われる漆風呂（20～30℃、70～80%RH）での硬化法では酵素ラッカーゼ³の働きでウルシオールが酸化され、ウルシオールキノンが大量に生成されるため漆は黒色化してしまう。

2.2 黒色化を抑える方法の検討

以下の方法では生漆や朱合漆に白色顔料である TiO₂（ルチル型）を混入し、白色化を試みた。

（1）焼き付け乾燥法

焼き付け乾燥法は、ウルシオールの酸化を伴わない硬化法である。そのため、ウルシオールキノンが生成されず、黒色化を抑えることが出来ると考えた。特に、高湿度雰囲気下では透明性が増すという報告^[17]があったため、高湿度雰囲気下での実験を行った。

（2）UV 硬化樹脂を用いた硬化法

漆と UV 硬化樹脂を混合し、UV を照射することで漆の黒色化前に混合液を硬化させることができ、チタン白が残ると考えた。

第3章 サンプル及び実験装置について

3.1 漆について

(1) 漆の一般

漆は、ウルシノキに傷をつけたとき、そこからにじみ出てくる樹液を採取したものである。漆の樹に傷を付けると、その直後には、傷口から無色透明の液がわずかに滲み出るが、すぐに乳白色不透明の液が流出する。漆はこの両者が混合したもので、空気中にしばらく置くと褐色に変わる。採取した漆を大型試験管またはガラス瓶に入れて静置しておくと、液が上下に循環しているのが見られる。採取されたばかりの漆を容器に入れ、密栓して保存すると、容器の上部空間にガスが充満し、栓を取った時に漆が吹き出すか、ひどい時には栓が吹き飛ぶことがある。このガスは二酸化炭素か、少なくとも二酸化炭素に富むガスであることが確かめられている。このことは漆中で発酵が起きていることを示唆するものと考えられるが、このガス発生の原因に関する手掛かりは、まだ得られていない。

採取した漆を長時間放置すると、容器のそこに白色の不透明な粉末がわずかに沈殿するのが観察され、さらに透明な水が分離してくることもある。

漆を顕微鏡で見ると、直径 $10\mu\text{m}$ 前後の大小様々の水球が油のようなウルシオールの中に分散しているのが見られる。漆を、水に不溶で有機溶媒や脂質に溶ける色素、スダンⅢで染色すると、一面の紅色の中に無色の小球が分散しているのが観察される。これは、ウルシオールだけがこの色素で紅色に染まり、水は染まらないためである。これらの結果は、漆が水不溶のウルシオールの中に水が分散した、いわゆる“油中水滴”型のエマルジョンであることを示している。同様の現象は油性染料であるミハラオイルブルーVで漆を処理した時にも観察される。この場合には、ミハラオイルブルーVで染色されなかった小球の中にも青色に染まった相が見られた。これは漆が水/ウルシオール/水型の複合エマルジョンであることを示すものと考えられる。

(2) 漆成分の分別

通常、漆の成分の分別は、日本産漆をエタノール可溶部、エタノール不溶部に大別し、エタノール不溶部はさらに熱水可溶部（ゴム）、熱水不溶部（残渣）に分離する方法で行なわれている。

日本工業規格（JIS）K 5950-1979 でも漆の分析の際の試料調製に、ほぼこの方法を用いるよう規定されている。近年、エタノール不溶部のラッカーゼ活性を問題とする場合、エタノールの代わりに希釈熱の小さいアセトンが用いられることが多くなった。漆のアセトン可溶部をアセトン粉末（アセトンパウダー）と呼ぶ。漆のエタノール不溶部とアセトン可溶部が完全に同一であるかどうかについては、検討されていないようである。

漆のエタノール（アセトン）可溶部は漆の主成分で、ウルシオールなどのフェノール性成分が含まれている。エタノール不溶、水可溶部は一般にゴム質、エタノール不溶、水不溶部は含窒素物と呼ばれている。これらの他に、漆には水分および、ブドウ糖、マンニット、灰分などの微量成分が含まれている。灰分中には CaO 、 K_2O 、 MgO 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 Na_2O 、 Cu 、 Mn が検出されている。

ゴム質と含窒素物を分別する場合、エタノール不溶部の抽出に用いる水の温度によって、それぞれの成分が異なってくるものが考えられる。30℃以下のような比較的低温の水（酸素を抽出場合には、氷水を入れた容器中で抽出する）を用いた場合には、ゴム質の他に漆中の水溶性タンパク質成分が抽出されてくるが、熱水を用いた場合には、タンパク質成分は熱変性を受け大部分は不溶化し、熱水不溶部に入る可能性が高い（中国産漆のラッカーゼは 100℃、2 分の加熱では不溶化しない）。このような点を考慮してか、JIS K 5950-1979 では、あらかじめ加熱して加熱減量（水分）を除いた漆からエタノール不溶部を集め、これを熱湯で抽出してゴム質と含窒素物を分別している。しかし、漆を加熱すれば、タンパク質成分の変性その他、油脂の場合と同様に、空気中の酸素を吸収して、ウルシオールなどのフェノール性分の側鎖炭化水素部分に酸素が付加した過酸化物を生成し、さらにこれらが重合して、溶剤不溶物、水不溶物が増加することが考えられる。従って、ゴム質と含窒素物の分別には、その目的に応

じた条件（抽出温度など）を用いる必要がある。

（3）実験で用いる生漆と朱合漆について

漆の樹に掻き傷を付けて採取された漆は荒味漆と呼ばれ、樹皮屑や漆の凝固物等が含まれる。この荒味漆のままでは塗料として適当でないので、**図 3.1** に示す精製過程（精漆）を経て塗料としての漆になる。

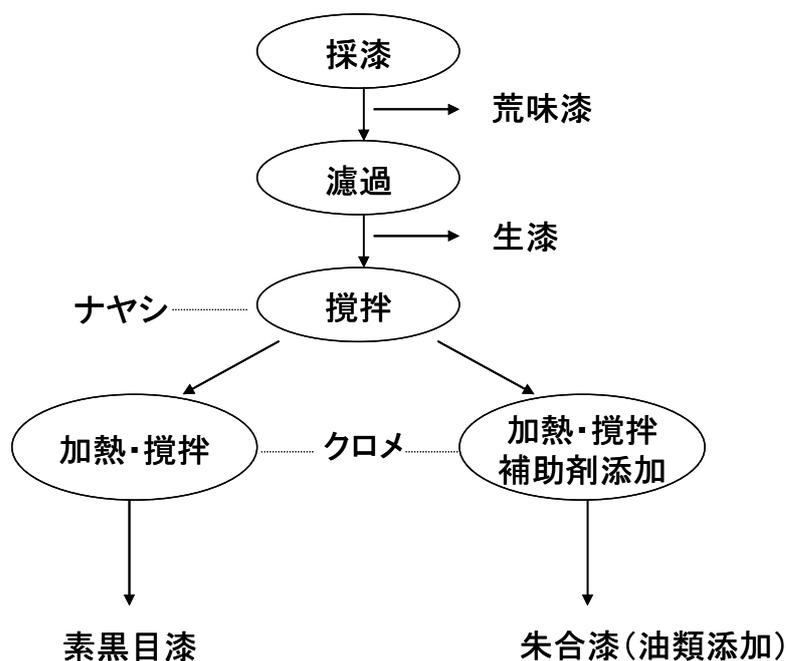


図 3.1 精漆過程

荒味漆は、まず濾過され生漆になる。精製工場では遠心分離機に綿を混入し、この綿を濾過材として前述の樹皮屑等を取り除く。生漆の多くは下地用（木地固め、地付け、錆付け等）や摺り漆用に用いられる。一方、ナヤシとクロメと呼ばれる工程を経て透漆を精製する。常温でよく攪拌することをナヤシといい、ナヤシ後、約 40℃前後で加熱攪拌することをクロメという。このナヤシとクロメの工程により、ゴム質（水溶性多糖類）やラッカーゼを含む水をウルシオール中に良く分散させるとともに、生漆の時に約 30%前後存在した水は数%に調整される。つまりこれらの透漆は不揮発成分（固形分）が 100%に近い塗料であ

り、揮発成分のほとんどない（わずかの揮発成分は水）理想的な塗料となる。一般に精漆工場では 25kg 程度の荒味漆や生漆を直径 1.5m 弱の木桶に仕込み、木製羽根で攪拌する。ナヤシを 30 分～1 時間程度行い、その後、上部よりニクロムヒーターや赤外線ランプなどで加熱し、漆液を 40℃前後に保ちながらクロメを 4～8 時間行う。

一般には、濁りがなく透明性の高い漆や高光沢の漆を得るために、ナヤシの時間を長くしクロメ時の加熱を低めに抑え、木製羽根で漆を桶底に摺り合わせるようにして長時間精製する。このようにして得られた漆は濁りがなく透明性が良好で一定程度の高光沢を有するが、粘度が高くなる。低粘度の漆を得る時は、ナヤシの時間を短くしクロメ時の加熱をやや高めに設定して短時間で水を蒸発させる。しかしながら低粘度の漆は濁りが大きく艶がない。このようにナヤシとクロメの精漆工程の操作により漆の性質をある程度調製できるが、それには限界がある。

荒味漆を濾過したもの生漆と呼ぶが、この漆に何も添加せず、ナヤシとクロメの精製工程を経ただけの透漆を素黒目漆と呼ぶ。透漆の透明性や光沢を向上させるために油類（煮アマニ油、煮荏油等）を添加をしたものが朱合である。油類の添加時期は精製業者によって異なるが、クロメ操作終了 1 時間前ぐらいに添加する。

3. 2 アロニックスについて

光硬化型樹脂「アロニックス」は、東亜合成が開発したアクリル系特殊モノマー・オリゴマーの商品名で、紫外線などを照射することによって固まる化合物である。特殊アクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレートの 3 種類に大別できる。紫外線照射により短時間で硬化できることに加え、溶剤を使わなくてもよいことから環境に調和する製品としても高く評価され、その特性から携帯電話やモバイル機器、DVD 等の各種情報記録メディアの表面コーティングやインキ・塗料などの分野で幅広く使用されている。

3. 3 ESR 装置について

(1) ESR 測定について

量子論，光量子説，物質波の概念の元で物質をとらえると，原子は最低のエネルギーで最も安定な状態にあり，この状態を基底状態(ground state)という．水素原子の電子の許される軌道半径を量子数 (quantum number) n であらわすとき，最も安定な状態は $n = 1$ のときである．一方， $n > 1$ のときは基底状態より不安定であるので，励起状態 (excited state) と呼ばれる．このようなことを基本に，電子が軌道を変える，あるいは移ることを“遷移”という．この結果，一定の振動数の光を吸収したり，放出することによって発光現象が生じる．

光を吸収することによって生じるスペクトル線は吸収スペクトル，光を発光することによって生じる線は発行スペクトルである．ESR 法は，原子内あるいは分子内の不対電子に電磁波エネルギーを付与することであり，ESR 装置は電子が遷移するときのエネルギーの変化を吸収線として観測するものである．一度遷移した電子は短時間でエネルギーを放出し，元の安定状態に戻る．1つの軌道を遷移させるエネルギーは，ごく小さい (1cal/mol) ため，ESR 装置では微量の試料でも高感度で測定できる．また，用いる電磁波のエネルギーは微弱であるため，試料を非破壊で測定できる．

(2) 分光工学装置との比較

分光装置と ESR 分光装置の大きな違いは使用するエネルギー現にあり，前者は光 (可視・紫外線) の領域を，後者はマイクロ波領域を用いている．分光の原理はアインシュタインの次式による。

$$E = h\nu$$

E :エネルギー， h :プランク定数， ν :振動数

エネルギー源のとしての違いは，波長 (振動数) の違いである．測定原理の違いは，測定対象となる物質が示す固有のエネルギーの種類に関係している．分光装置は試料のもつ固有の振動エネルギーや遷移エネルギーを観測しているのに対して，ESR 装置は電子スピンによって誘起される磁気的なエネルギーを観測している．ESR 測定では，不対電子の運動エネルギーが外部から照射するマイクロ波の振動数と等しくなったときに共鳴し，吸収が起きる．その結果 ESR

スペクトルが観測される。マイクロ波は光とは異なり、方向性(指向性)がないことに特徴がある。そのため、ESR 装置は導波管を用いて、特定の波長や周波数のマイクロ波を一定方向に伝播させている。導波管で導かれたマイクロ波は、キャビティと呼ばれる共振器の内部に挿入した試料に照射される。また、ESR 装置には電子スピンの特性を利用するため、磁場を付加する機能が付属されている。

(3) 電子スピンと磁気エネルギー

電子スピンによって誘起される磁気的なエネルギーは、電子の持つ固有の物理的な性質から生まれる。電子は負の電荷を持った粒子である。1つ1つの電子は磁石としての特性を持つ。それぞれの電子スピンの示す運動エネルギーは平均化されている。そこに磁場が加わると電子スピンの自由な運動は抑制を受けて平行に配列し、2つのスピン (α スピン: 下向き, β スピン: 上向き) の状態をとる。同時に、抑制された運動エネルギーに対して、電子は半平行(元の安定な状態)になろうとする特性を持つ。

ESR 装置で測定できるのは、不対電子を持つ物質に限られている。フリーラジカルの電子スピンを対象として ESR 測定をおこなうとき、電子の磁気的な特性だけを論じるのであれば、電子1個の微粒子であると考えて不都合はないと考えられるが、同時に電子は電気的な性質を持つことも理解する必要がある。古典物理学の範疇では、電子がスピンを持つということは電気的な性質をもつ電子が右回り、左回りの自転運動をしていると理解している。電子の回転運動(右手の法則)によって、磁気モーメント(磁気的な性質)が生じ、それと逆方向にスピン角運動量が生じる。

このような考え方は、ウーレンベックとグーズミットがアルカリ金属のエネルギー準位が二重項を取っていることを説明するために提案した。スタンゲルラッヒの実験でも、電子線が磁場の中で2手に分かれることから、磁気的な性質が異なる2種類の電子の存在が検証されている。現在では、電子は自由電子であろうと、水素原子のように原子核に束縛されている電子であろうと、全て自転していることが明らかにされ、磁場の中では拘束された2つの電子状態を取ることも理解されている。

電子の示す磁気エネルギーには、磁気モーメント (μ) と角運動量 (J) がある。磁気モーメントは磁石としての性質であり、それと反対方向に生じるの

が電子の回転運動量としての角運動量である。角運動量は

$$J = \frac{1}{2} \hbar / 2\pi \quad \text{あるいは} \quad J = \frac{1}{2} \hbar \quad \hbar : \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{ディラックの} \hbar$$

一方、磁気モーメントの強さは

$$\mu = \gamma J \quad \gamma : \text{磁気回転比, 負の符号を}$$

もつ

で表される。

電子のスピン（回転運動）は、外部から拘束されていないときには自由に運動しているが、磁気的な性質を持つために、外部から磁場が加わると運動が拘束され、コマのような運動をはじめて、自転の運動エネルギーを放出すると運動が停止する。この自転運動を才差運動と呼ぶ。その運動の周期（周波数）を ω と表すと、

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma H_0 \text{ となる。}$$

この式で γ があらわれる。 γ は電子の回転周期と考えられる。また、 γ は電子固有の値である。

$$\gamma = g_e e / 2m = 1.7588 \times 10^{11} \text{ C/kg}$$

自由運動している電子が磁場の中におかれ、拘束を受けたときにとる 2 つの電子の状態を表すために、電子スピン S という値が用いられる。1 個の電子が取ることのできるスピン状態 (S) は、 $S = +1/2$ で規定される状態と、 $S = -1/2$ で規定される状態の 2 個しかないといわれてきた。

ここで言う、 S の規定された状態とは外部から磁場を加えられ拘束された電子に、粒子としての性質としての運動の軸を x , y , z と規定し、さらに z 軸方向に磁場を加えると、 z 軸方向で才差運動をする。このとき y , z 方向での運動量は常に変化しているため、一定の位置を計算することができず、数値化できない。

一方、 z 方向の電子の示す磁気モーメントの強さは、垂直に立って自由回転をしている状態、 $S = 1$ から磁場が加わることにより抑制をうけ、その結果才差運動をする。このときの磁気モーメントの強さは、 $\sqrt{S(S+1)} \cdot \hbar = \sqrt{3/4} \cdot \hbar = 0.86\hbar$ となる。 $0.86\hbar$ の z 軸方向の磁気モーメントは $0.5\hbar$, すなわち、電子スピンは $S = 1/2$ となる。さらに、電子の運動はコマの運動とは違って、磁場と平行な電子は、運動を抑制する方向に働く。一方、磁場と反平行になる電子は、電子の磁気モーメントの向きが異なるため反転して回転運動をする。この結果、電子は正（プラス： $+1/2$ ）と負（マイナス： $-1/2$ ）の 2 つの状態を取ることになる。このよ

うに、電子はマイナスの電荷を持ち、自転（スピン）運動をしていると考えられている。水素原子では電子が水素核の周りを自転しながら好転している形を考えると良い。電子の自転に伴い磁界（磁気モーメント）が生じる。これが一般にアンペアの法則と呼ばれている。自転で作られる磁界の強さは磁気モーメント μ で表される。 μ は電子の性質をあらわす上で重要である。

磁気モーメントの概念を明らかにするため、電子の軌道運動から磁気モーメントの大きさを計算する。ここでは、電子は半径 r の円軌道を速度 (v) で動くとして仮定する。子の間電流の磁気モーメントは、

$$\mu = IA$$

である。 I は電流、 A は環によって囲まれた面積、すなわち、 πr^2 である。

$$I = \text{電荷/電流} = \frac{e/c \cdot 1}{2\pi/v} = ev/2\pi c$$

となる。光速度 c が導入されているのは、電荷の単位が電磁単位系 (emu) で捕らえられるべきで、もし、 e が静電単位系で測定されるならば、 e/c としなければならないからである。速度は、軌道角運動量の定義から

$$L = rxmv$$

である。 L は r および v の両方に直行する。円軌道では、

$$v = L/m_e r$$

である。

1 原子の場合、軌道角運動量 L は、 $h/2\pi = \hbar$ の大きさである。この結果から考えると、ボーア磁子は

$$\mu_0 = e\hbar/2m_e c = 9 \times 10^{-19} \text{ erg/gauss} \text{ と結論できる。}$$

軌道磁気モーメント $\mu = \mu_0 L$ であり、したがって、軌道磁気モーメントの g 因子は $gL = 1$ でなければならない。

ここまでの理解で ESR 現象を説明すると、ある 1 つの才差運動の状態にある電子

($S = +1/2$) を、それよりも高いエネルギーの才差運動の状態 ($S = -1/2$) に移動させたときに、吸収されるエネルギーを観測していることになる。電子の軌道運動の大きさを軌道角運動量 L 、スピン運動の大きさを S で表すと、一般に μ は、

$$\mu = -e\hbar/2mc(L + gS) = -\beta(L + gS)$$

ここで m は電子の質量、 e は電荷、 c は光の速度、 h はプランク定数とすると、 $\hbar = h/2\pi$ である。式で $-e\hbar/2mc = \beta$ と書かれている項は、ボーアの名にちなん

でボーア磁子 (Bohr magneton) と呼ばれる磁気モーメントの最小単位の定数であり, その大きさは,

$$\beta = e\hbar/2mc = 9.274 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss}$$

である. 係数 g は **2.00232** であることが知られている. g 値は, 電子スピンの磁場による抑制を受けない条件を満たしたときの磁氣的な強さを表す. 運動抑制を受けている電子の磁氣的な強さ, $S(ms)=1/2$ をもとの自由電子の磁気モーメントに換算するとき 2 倍にすれば, 磁気モーメントの強さが 100% ($S=1$) となる. そのための定数 (g) と考えるとわかりやすい. この値は, ESR 装置で得られる情報でしばしば登場する g 値の基本となる値である.

(4) 磁場中の電子スピンのエネルギー準位

磁場の中に置かれた磁石 (ここでは自由回転している電子: M) は, 静電場 (外部から加える磁場: H_0) から磁気エネルギー (E) を受ける.

$$E = -M \cdot H_0 = -MH \cos \theta$$

ここで, H_0 は外部磁場の強度, θ は磁場と M と H_0 のなす角度である. 外部から加えた磁場方向と電子の才差運動の角度である.

電子はミクロの磁石であるので, エネルギーは量子化される.

$$E(ms) = g\mu_\beta ms \cdot H_0$$

上の式で, $ms = \pm 1/2$ であるので, $ms = -1/2$ (α スピン) のほうが, $ms = +1/2$ (β スピン) に比べてエネルギーが低くなる. μ_β を $\beta = e\hbar/2mc$ と表す.

$ms = \pm 1/2$ を入力すると, 両者のエネルギー差は

$$\begin{aligned} E &= E(+1/2) - E(-1/2) = g\beta H_0 \\ &= +\frac{1}{2} g\mu_\beta H_0 - (-\frac{1}{2} g\mu_\beta H_0) = g\mu_\beta H_0 \end{aligned}$$

となる。

このエネルギー差に相当する電磁波を照射すると, エネルギーの授受が起こり, $ms = -1/2$ (α スピン) は, $ms = +1/2$ (β スピン) へと移動する.

2 種類の電子が自由な空間を自由に運動しているとき, すなわち, 外部からの磁場の抑制がないとき, 電子スピンによるエネルギー差は生じない. このとき, エネルギーは縮退しているという. この状態で外部からの磁場が加わると 2 つの電子は磁場の強さに比例した 2 つのエネルギー状態に分裂する. このことを

ゼーマン分裂という。この比例定数は g 値であり、磁気的な拘束が強まるほど g 値は大きくなる。

電子スピン共鳴をエネルギー変化として模式化すると図 3.2 のようになる。

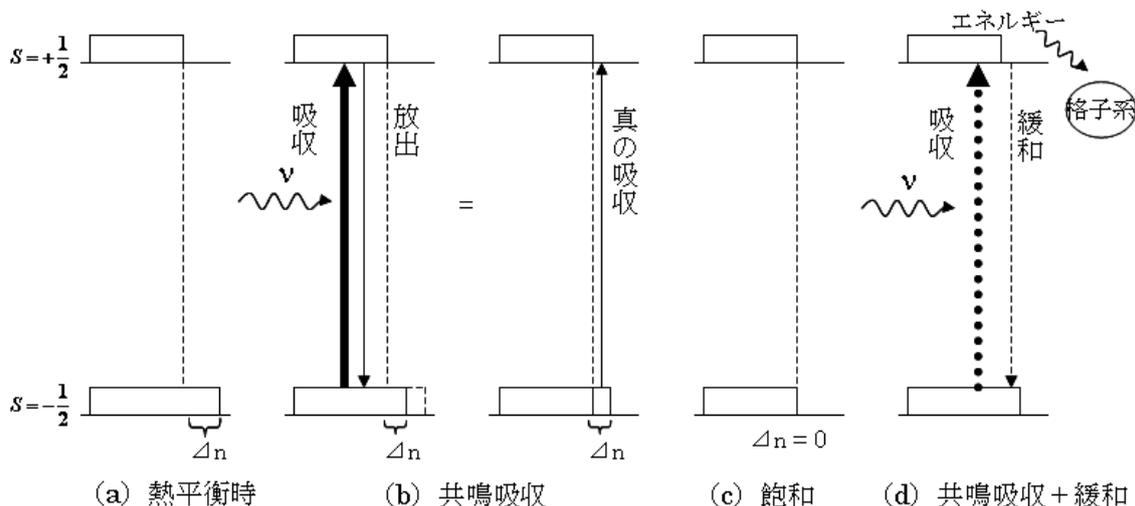


図 3.2 電子スピン共鳴の模式図

[出典] 渡部徳子：ぶんせき（1977）

図 3.2 中の熱平衡状態において、下段は α スピンであり、上段は β スピンである。このとき、スピンは一定の割合で分布し、2つのエネルギー状態に分かれて存在する割合、いわゆる占有率は α スピン $\left(s = -\frac{1}{2}\right)$ の方が多く、 β スピン $\left(s = +\frac{1}{2}\right)$ が少ない。この分布差を見出したのがボルツマンであることから、ボルツマン分布則と呼ばれている。ボルツマン分布即によれば、温度が低いほど差は大きくなる。この状態でマイクロ波を照射すると、エネルギー差に相当する ESR 信号が観測され、共鳴吸収したと表現される。マイクロ波を吸収した電子が元の状態に戻る過程を緩和と呼ぶ、この過程におけるエネルギーの放出は、電子スピンが互いに衝突するか、電子スピンのおかれている場（格子）と相互作用を生じることによる。

次に、互いに相互作用のない n 個 ($n > 10^{10}$: 不対電子を有する原子、分子が 10^{10} 個以上、試料中に存在しなければ、共鳴条件を満たしても ESR 信号は観測されないため) の常磁性種を考える。磁場中では、それぞれが 2 つのスピン副準位

に対応したゼーマン分裂を起こす．それぞれの個数を n_+ 、 n_- であらわすと、ボルツマン分布則に従って、次の関係式が導かれる：

$$n_+ + n_- = n$$

$$\frac{n_-}{n_+} = \exp\left(-\frac{g\mu_\beta H}{kT}\right) \quad (\text{ボルツマン分布})$$

ここでは、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を表す．

上の式から、それぞれの分布数 n_+ 、 n_- が次のように求められる．

$$n_+ = \frac{n}{1 + \exp(-g\mu_\beta H/kT)} \doteq \frac{1}{2} \left(1 + \frac{g\mu_\beta H}{kT}\right) n$$

$$n_- = \frac{n \exp(-g\mu_\beta H/kT)}{1 + \exp(-g\mu_\beta H/kT)} \doteq \frac{1}{2} \left(1 - \frac{g\mu_\beta H}{kT}\right) n$$

このような系に周波数 ν の電磁波が照射され、しかも磁場 H が共鳴条件を満たせば、下の準位にある電子が電磁波を吸収して上に、また上の準位の電子は電磁波を放射して下に遷移する．ここで、両遷移の確率は等しいので、電磁波の正味の真の吸収は n_+ と n_- の差によって決まる． n_+ と n_- の差を取ると、

$$n_+ - n_- \doteq ng\mu_\beta H/kT$$

となるが、この式から室温 ($T \doteq 300\text{K}$) でどの程度の分布差があるかを見積もって見ると、 $H = 0.3\text{T}$ (3000G) として、

$$(n_+ - n_-)/n = 0.0013$$

の程度になる．すなわち、1000 個の不對電子に対して 1 個の割合で吸収に関与することになる．これは赤外領域以上の $h\nu$ を電磁波源とする分光法（遷移先の準位はほとんど空準位である）とは大いに異なる． $h\nu$ のエネルギー吸収によって次々と遷移を続けると、いずれは n_+ と n_- が等しくなって、エネルギー吸収しなくなる．しかし、現実には励起された電子は T_1 という平均寿命で外部にエネルギーを放出して元の下準位に戻る．このため、定常的なエネルギー吸収が維持されることになる．ここで T_1 とは励起状態の緩和を特性づける物理量で、スピン-格子緩和時間 (spin-lattice relaxation time) と呼ばれている． T_1 は物質によっても、また温度によっても異なる量であるが、室温で 10^{-5}s (有機ラジカル) から 10^{-8}s (遷移金属) の程度であると考えて差し支えない．孤立電子から不對電子集団の取り扱いへと移行した場合、もう 1 つ共鳴の広がりについて考慮しなければいけない．個々の不對電子はまわりにある不對電子の磁気モーメントが作る磁場を感じる．この磁場は周囲にある不對電子の数とその位置、

それぞれのスピンの向きに関係するこれを“平均化”すると、共鳴条件を満足する磁場 H_0 を中心とした分布関数となる。共鳴の中心における吸収強度 I_0 の半分を示す磁場間隔 $\Delta H_{1/2}$ を線幅と定義し、吸収の広がりを表現する。

(5) ESR 装置の回路構成

図 3.3 に具体的な装置の構成の一例を示す。ここではおもに、装置内で使われているマイクロ波の流れを中心にして説明をする。

マイクロ波発生器は 1) クライストロン, 2) ガン (Gunn) ダイオード, 3) YIG チューンドオシレータ (YIG tuned oscillator), 4) クリスタルオシレータ, などが市販されている。マイクロ波は各帯域で命名されているのでここで紹介しておく。

L バンド	1~2.6 (GHz)
S バンド	2.6~4
C バンド	4~8
X バンド	8~12
Ku もしくは J バンド	12~18 (GHz)
K バンド	18~27
Ka もしくは Q バンド	27~40
V バンド	46~75

さらに周波数が高くなると、V バンドを含めてミリ波、さらに 300GHz 以上のサブミリ波などが、最近では本格的な研究手段となってきた。実際に我々は、JEOL 製 X バンド JES-RX1 及び JES-RX2 を使用しているので X バンドでの ESR 装置を前提として以下説明を行なう。

使用されているマイクロ波周波数 ν は 8.8~9.6GHz 帯で、空洞共振器 (cavity resonator) の共振周波数に設定される。0.1 μ W~200mW 程度の出力を有するマイクロ波発生器が使用されている。マイクロ波出力は、発振条件安定化のために挿入されている単向管 (isolator) 通過後、2 つに分岐される。主出力は目的とする電力に調整され、試料挿入部である 3 の空洞共振器に導かれる。このとき、アイリス (coupling iris : 調節孔) により反射が最小になるように調整される。共振器内では共鳴条件を満足したときエネルギーの授受が行われ、それとともに、マイクロ波の反射成分中に磁場変調周波数 ν_M と発振周波数の安定性

を 1×10^{-6} 以下に保つための周波数 ν_{AFC} (70kHz) が現れる. これらは搬送波 ν_{μ} とともにミキサに (mixer) に導かれる. もう一方の参照 (reference) マイクロ波は移相器 (phase shifter) によって共振器からきた信号マイクロ波と位相が合うように調整される, ミキサ内のダイオードによってマイクロ波は検波され, ν_M や ν_{AFC} のような低周波成分のみが出力として取り出され, 5 の前置増幅器 (pre-amplifier) によって増幅される. その後 ν_M , ν_{AFC} は各周波数に分割され, ν_{AFC} 成分は AFC (automatic frequency control) 回路に, ν_M は増幅器で増幅される. これは 7 の位相検波器 (PSD : phase sensitive detector, または lock-in-amplifier と呼ばれる) によって直流に変換され, 8 の記録計の Y 軸に印加される. X 軸は磁場の強さに対応する電圧によって駆動される. 以上のようにして ESR 信号が得られる.

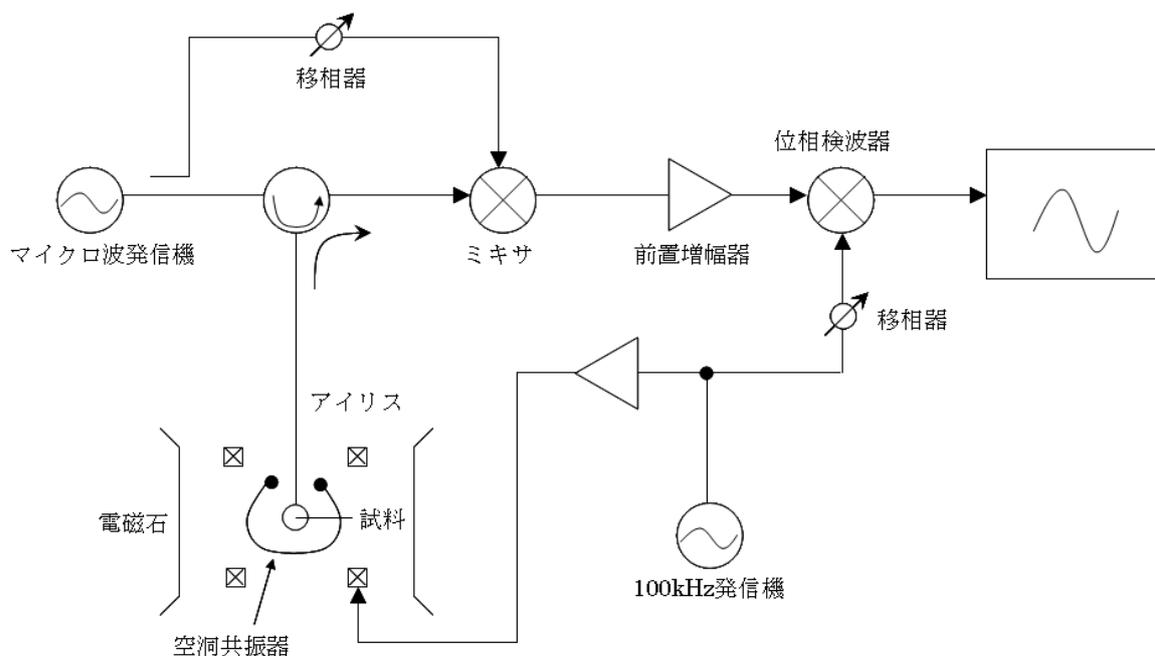


図 3.3 ESR 装置の回路構成

一般的な ESR 装置では静磁界 H_0 に, H_0 と同じ方向で共鳴吸収幅より小さい振幅をもつ交流磁界 (磁場変調) を加えて, H_0 を変化させ選択増幅器で増幅して電子スピン共鳴を観測します. これは検波器の雑音をさけ, 選択増幅器により周波数バンド幅を狭くして, 高感度を図るためです. 磁場変調をかけて電子スピン共鳴の観測を行うと, 吸収線の傾きに比例した信号が得られるので, 増幅器で移相検波すれば吸収曲線を微分した波形が得られます.

(6) 空洞共振器 (cavity resonator)

試料挿入部として最もよく使用されるのが空洞共振器（以後キャビティ）である。図 3.4 にキャビティの内部に生成するマイクロ波定在波の様子と試料の位置関係を示す。長さ約 40mm, 直径約 40mm の円筒形空洞の大きさを形成すると, 9GHz 近傍に共振特性が現れるこの共振周波数にマイクロ波発生器の周波数を合わせて ESR 信号が観測される。図の破線はマイクロ波磁場を, 実線はマイクロ波磁場の最大部分を表す。ESR では磁場のみ利用するために, 円筒軸に沿って磁場が最大になる位置に試料を挿入する。理想的に磁場成分のみからなる位置は円筒軸の位置だけで, 個々からずれて従って, 電場成分が混じる。誘電損失の小さい試料ではこの混入問題にならないが, 大きい試料では共振尖鋭度 Q が小さくなり測定困難になる。これを避けるために, できるだけ円筒軸に沿った位置に, 細い試料管が使用される。ここで, Q とはキャビティの共振特性を表す因子で, 空洞内に蓄えられたエネルギーと, 空洞壁その他によって消費されたエネルギーの比で定義される。

アイリスの動作は, 棒に取り付けられた誘電体の出し入れによって行われる。その役割は, 穴の開いた水槽に水を足すときの水道栓にたとえられる。水道栓を開けすぎるとたちまち水があふれる。すなわち, マイクロ波の反射が大きくなり, 微小な ESR 信号の観測を妨害する。一方で, 閉めすぎると水槽内の水量が少なくなり, ESR 信号自体が小さくなるため, 適当な一定水量を保つように, すなわち反射係数が 0 になるようにアイリスの調節を行わなければならない。この調節は通常, 共振器の共振特性をオシロスコープ上で直視しながら行われる。

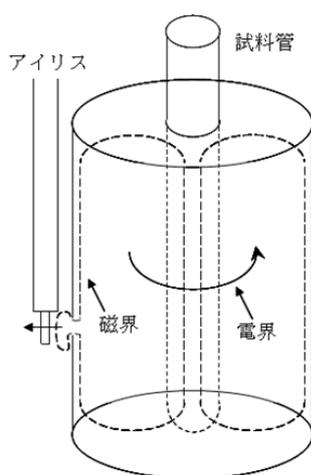


図 3.4 キャビティ内の電磁界

(7) マイクロ波出力

マイクロ波出力は、ESR 吸収用の振動磁場の出力である。X バンドで約 9.3GHz の周波数をもつマイクロ波の出力を、マイクロ波発信機の出力ノブを回して、0~200mW まで変化させることができる。マイクロ波出力が高いと、飽和現象が見られるので、信号の飽和を避ける程度に出力を小さくする。しかし、初期の段階では不明であるから、約 1mW 程度でスタートし、試料の信号が得られたら、飽和曲線を描いてみると良い不対電子の濃度が低い試料ほど飽和現象を起こしやすいので注意する必要がある。また、低温ではスピン緩和時間が長くなるので、マイクロ波出力は小さめがよい。飽和現象に関係する要因は、不対電子濃度と温度である。ESR の信号強度 S は、

$$S \propto \eta Q \sqrt{P}$$

上式に示すように共振尖鋭度 Q と充填率 η 、共振器に入射するマイクロ波電力 P の平方根の積に比例する。充填率 η が高く、 Q 値が高い共振器に、(飽和がおこらなければ) できるだけ大きなマイクロ波電力を印加すれば ESR 信号は大きくなると予測される。しかしながら、実際にはそのように上手くはいかず、共振器内に蓄えられているエネルギーが蓄えられる (すなわち充填率を上げる) と、電流損が増加し Q 値が低下する。逆に、 Q 値を上げるために共振器内のエネルギーをできるだけ生体に入らないようにすると、充填率が下がり、その結果信号強度は低下する。

(8) 磁場変調

変調法は、感度よく目的とする信号を選択的に取り出す方法として、各種測定装置に用いられる方法である。図 3.5 に ESR 吸収の最も簡単な例を示す。無変調時では、ESR 吸収は太線で示したような直流の変動として現れるはずである。しかし、この変動は小さくて、直流増幅しても S/N 比を大きくすることはできない。そこで最も一般的な穂法として、磁場変調法が利用される。キャビティ内に低周波用コイルが設けられており、これに $I_0 \cos 2\pi\nu_M t$ の交流電流を流すと、試料位置にはビオ-サヴァールの法則 (Biot-Savart's law) に従って $(H_M/2)\sin 2\pi\nu_M t$ の振動磁場が発生する。磁場の向きがちょうど定磁場のそれと平行になるようにコイルが設けられているので、実効的には $H + (H_M/2)\sin 2\pi\nu_M t$ となる。ここで H を一定速度で共鳴磁場付近を掃引すると磁場の時間変化が得られる。これに対して、ESR 信号は直流成分が重畳した交

流となる．この交流成分のうち ν_M 成分のみを増幅検波する回路（PSD 回路）を通過させると一次微分型の波形が得られる．ここで注意すべきことは，共鳴中心の前後で位相が逆転していること，および共鳴中心部分で $2\nu_M$ 成分が顕著に現れることである．また，鋭い（半値幅の狭い）吸収を大きい変調磁場をかけて測定すると吸収線形がひずむ，モジュレーションブロードニング（modulation broadening）という現象が起きる．変調磁場の大きさは，モジュレーションブロードニングを避けるため，試料の吸収線の線幅の $1/4 \sim 1/2$ くらいに設定するが，最初は $1 \sim 2\text{G}$ 程度で測定し，信号を得てから調節すればよい．高分解能の超微細構造のスペクトルを得るときには $100 \sim 50\text{mG}$ 程度と分解能の限度まで下げる必要がある．

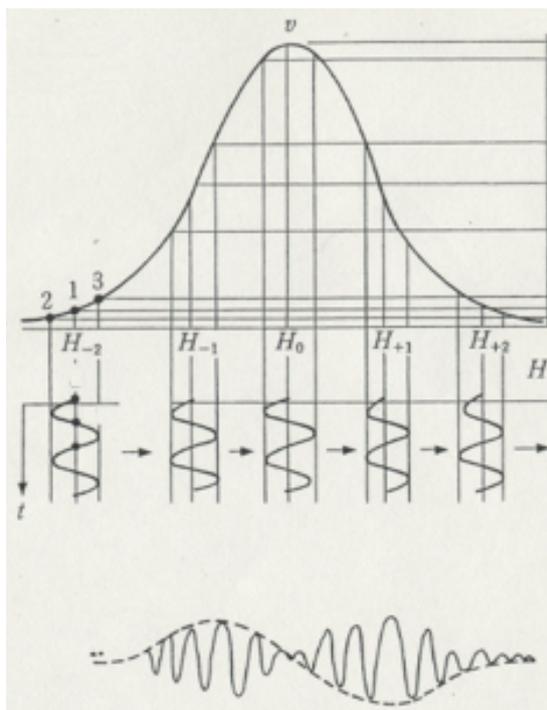


図 3.5 磁場変調と ESR 信号
[出展] 大矢博昭，山内淳（1989）

(9) レスポンス（応答時間）

スペクトロメーターのレスポンスは 0.1 秒ぐらいがよい．レスポンスを短くすると信号強度が上がるが，雑音も強くなるので適度の S/N 比が得られるところに設定する．ただ，長いレスポンスの時間の測定では（ 1 秒以上）では，磁場掃引の時間が速くならないようにしないと，吸収線形がひずむので注意する必要がある．

(10) アンプリチュード

ESR 信号の強弱によって変化させる．試料の量，マイクロ波出力，変調磁場などにもよるから，一概に決定できないが，アンプリチュードの小さいほうから順次増大させて見ると良い．

(1 1) 磁場設定と磁場掃引

g 値が 2 くらいの信号であると予想されれば, 330mT くらいに磁場を設定し, $\pm 25\text{mT}$ 掃引で信号を探す. 有機ラジカルの場合にはほぼこの条件で信号が見出される. 遷移金属イオンや三重項状態の分子などでは, 順次磁場を設定しては領域全体を探索する必要がある. 信号が発見できないときは標準資料をモニタしながらスペクトロメーターの条件を変えてみると良い.

(1 2) ESR スペクトル (ローレンツ型, ガウス型) と波形解析

ESR 信号のスペクトルは試料の形状によって信号の線幅と線形が異なる. 線形には大きくローレンツ型とガウス型の 2 つのタイプが存在し, 一般的にローレンツ型は物理的, ガウス型は統計的な信号を反映しているといわれている. また, ローレンツ型の信号はガウス型の信号波形よりもすそが広いことが特徴である. 我々は ESR 装置によって得られた信号波形にカーブフィッティングを行い波形解析して求めた g 値, 半値幅, 信号強度から信号の解釈を行っている. そこで, 同研究室が使用しているフィッティング関数を以下に紹介する.

線幅 ($\Delta H_{1/2}$, ΔH_{pp})

他の分光学的データと同様, ESR 吸収線も必ず吸収の広がりを示す. この広がり の程度を表す因子が線幅で二通りの定義の仕方がある. 1 つは半分の強度を示す 2 つの位置の間隔 ($\Delta H_{1/2}$) を半値幅 (half-amplitude linewidth) と呼ぶ. もう 1 つは微分型線形において最大と最小値を示す位置の間隔 (ΔH_{pp}) (peak-to-peak linewidth) で線幅を定義している. これらの相互間の関係は線形が解析的に表現できるときには, 次のような関係によって結ばれる.

$$\Delta H_{1/2} = \sqrt{3} \Delta H_{pp}$$

ローレンツ型の場合 $\Delta H_{1/2}$ と ΔH_{pp} の間には上式のような関係が成立する. さらに,

$$\Delta H_{1/2} = 2/(\gamma T_2)$$

から,

$$T_2 = 2/(\sqrt{3}\gamma\Delta H_{pp})$$

となる。

このようにしてスピン-スピン緩和時間を見積もることができる。ただし、このようにして線幅から求めた T_2 の中身にはスピン-格子緩和時間 T_1 の寄与も含まれていることに注意すべきである。すなわち、

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}$$

ここで、 T_2' が上に述べたスピン間の相互作用によるもので、 $T_1 \approx T_2'$ の条件では、 T_1 も線幅に寄与することを意味している。不対電子の乗っている常磁性種自身が時間的に変化する場合には、その寿命 τ が線幅に影響する。これは見かけ上 T_1 と同じ効果を及ぼす。また、特殊な場合として、複数の科学的異性体と平衡にある場合には特有の効果スペクトルに与える。

(13) 信号強度

我々が通常観測する微分曲線から積分強度を求めるには 2 回積分を必要とするが、我々が用いている式では線幅の 2 乗と高さ I_m' の積によって簡単に求めることができる。ここで、実測の I_m' および ΔH_{pp} と S_I との関係を示してきたが、つぎに積分強度 S の意味を述べる。 I_m' の中身は

$$I = \frac{\beta}{(\beta+1)^2} 8\pi\eta Q\nu(H)A_0$$

など、多くの測定条件に現れる因子のほかに、磁化 M_0 にも比例する。常磁性種の場合

$M_0 = \chi_0 H_0$ と書き換えられるので、結局、面積 S_I が静磁化率 χ_0 に比例することになる。さらに、 χ_0 は一般にキュリー-ワイス則 (Curie-Weiss law) によって次のように表される。

$$\chi_0 = Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k(T-\theta)$$

ここで、 N はスピン数を、 S はスピン量子数を表す。分母の θ はワイス定数であるが、スピン間の相互作用が無視できるときは $\theta = 0$ とおいてよい。以上のように、結局 S_I は N に比例することがわかったが絶対測定には数多くの因子を見積もる必要がある。実際には、適当な標準試料の S_I を用いて相対的に N が決定されている。さらに、 S_I は $T-\theta$ に反比例することに注意する必要がある。

3. 4 走査型電子顕微鏡(SEM) の原理

(1) 電子顕微鏡とは

電子レンズにより物体の像を拡大して観察するもので、光学顕微鏡よりもさらに微細なものまで観察することができる。走査型電子顕微鏡では電子ビームを電子レンズで収束し、試料全体を走査して全体像を観察する。

(2) SEM の構成

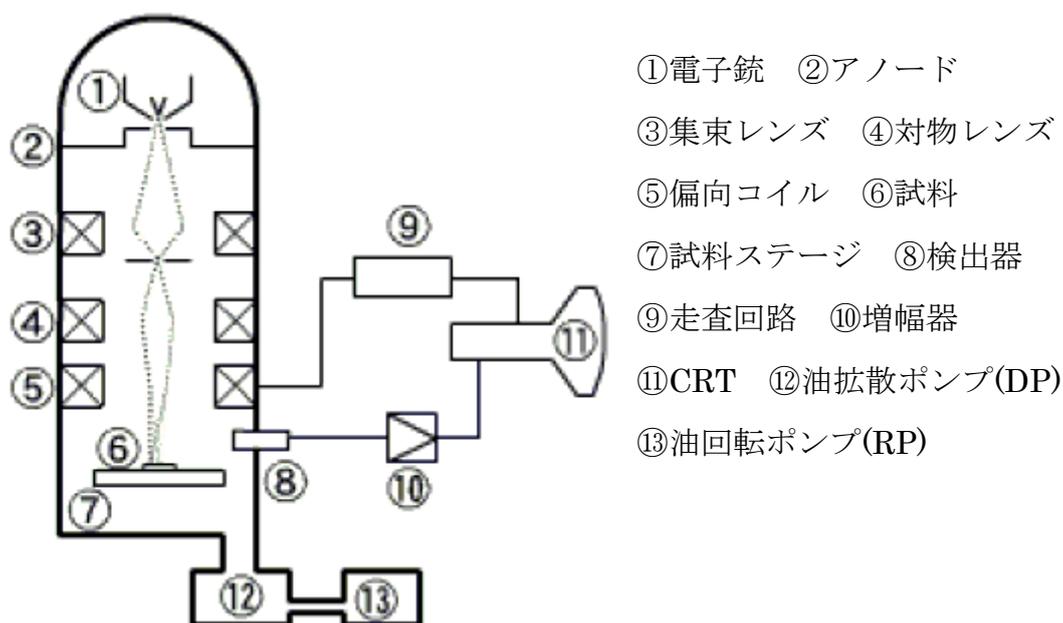


図 3.6 SEM の内部構造

(3) 各部の機能

I. 電子光学系

[電子銃]

ウェネルトとフィラメントから構成され、加熱したフィラメントの先端から放出される熱電子をウェネルトで絞り、アノードに印加した高電圧によって加速し電子線を発生させる。

[電磁レンズ系]

集束レンズと対物レンズから構成され、電子銃から発生した電子線をこれらのレンズによって細く絞り、最終的に試料表面上に照射する。

[走査系]

電子線を水平・垂直に偏向させ、試料上を走査するための偏向コイルと走査回路から構成される。走査速度の制御や、試料面上の走査幅を変えることで倍率を制御する。

[試料ステージ]

試料ステージを高精度に移動する機構を備えたもので、試料の各部を観察することができるようになっている。超音波モータによって駆動する。

II. 検出・表示系

[検出器]

二次電子収束電極、シンチレータ、光電子増倍管(PMT) から構成される。試料から発生した二次電子の信号量をシンチレータで光の強度に変換し、さらに PMT で電気信号に変換・増幅する。

[表示・記録系]

検出器からの電気信号の制御回路と CRT および撮影装置で構成されている。検出器で得た信号により CRT 上に像として表示するとともに、その像をカメラで撮影・記録する。

III. 排気系

[真空排気系]

粗引き用の油回転ポンプと高真空排気用の油拡散ポンプおよび排気シーケンスを制御する回路で構成され、電子の散乱を防ぐために高真空に排気する必要がある。

(4) フィラメント (熱電子放出) について

金属から電子を放出させるためにはそのエネルギー障壁、つまり仕事関数以上のエネルギーを与えればよく、このエネルギーを熱エネルギーの形で与えるものを熱電子放出といい、この放出は仕事関数が小さい程効率よく行われるが、

融点も高く高温に耐える材料でなければならない。熱陰極材料としてはタングステン、トリウム入りタングステン酸化物陰極、L カソードなどがある。

(5) 電子レンズ

電子は電界や磁界によってその運動方向が変えられる。このことは可視光線による屈折・反射・収束・発散などと同様な現象を起こすことができる。つまり、電界や磁界が光学レンズと同じ作用をし、これを電子レンズといい、電界によるものを静電レンズ、磁界によるものを磁界レンズと呼ぶ。

I. 静電レンズ

電界内に置いた電子は高電位の方向に向かって等電位面に直角に進もうとする性質があるので、等電位面を工夫してやればレンズの働きをさせることができる。

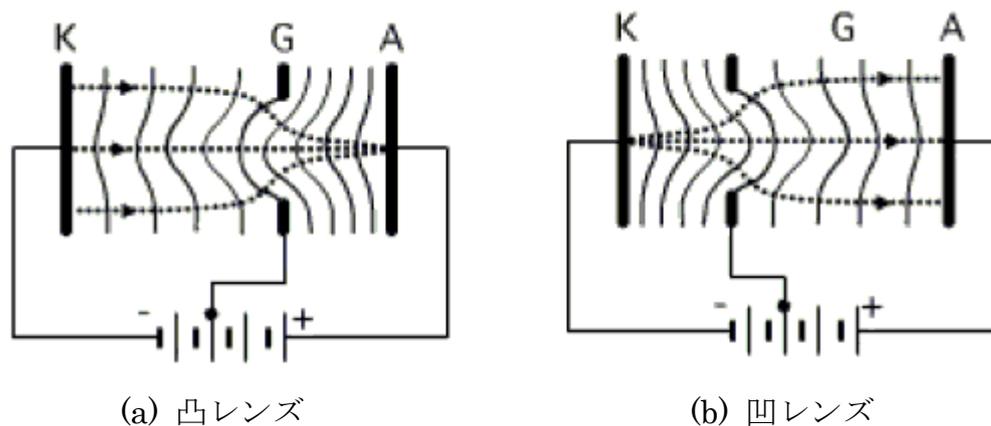


図 3.7 静電レンズ

II 磁界レンズ

電子が磁界に直角に入射した場合、フレミングの左手の法則に従う向きに力を受け、結果として電子は円運動を行う。電子が斜めに入射した場合はらせん運動を行うことになり、磁界中で運動している場合、同一地点より出た電子は一定時間後ふたたび一点に集まる。よって、電子の収束が行われることになる。^[18]

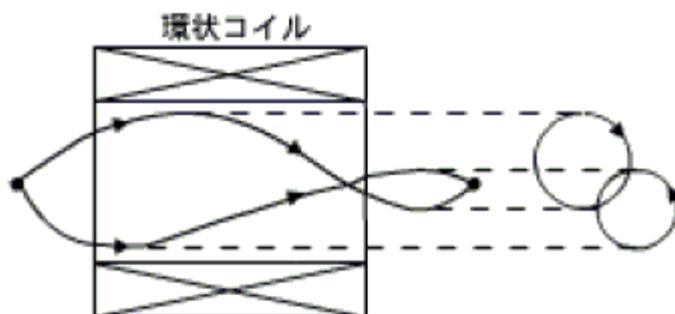


図 3.8 磁界レンズによる電子の収束

3. 5 分光光度系について

光と物質の相互作用は、われわれが物を見るという日常の現象から、光演算素子や光メモリーなどの最先端の科学技術に至るまで、多くの重要な事柄とかがわっている。物質は一言でいえば電子と原子核の集団であり、それが電磁波である光と電氣的・磁氣的相互作用をすることにより様々な現象を生じる。それらの過程を大雑把に整理すると、以下のように分けられる。

- 何事もなく透過する
- 進路だけが曲げられる(屈折refraction, 回折diffraction, 弾性散乱elastic scattering)
- 進路も波長も変えられる(非弾性散乱inelastic scattering)
- 吸収される(absorption)
- 波長の違う光を発光する(emission)
- 反射される(reflection)

これらの光学現象は、光が電磁波であることからわかるようにマクスウェルの電磁波の方程式を基礎とした解析から説明できるものもあるが、量子力学的取り扱いで初めて理解できるものもある。しかし、ここでは全てに深く立ち入らないで光吸収と光放射について説明する。

最も基本的な光学過程である光吸収は量子力学的には、光子が物質に吸収さ

れるとともに物質がエネルギーの低い基底状態からエネルギーの高い励起状態に遷移する現象である。光放出は物質が励起状態から基底状態に遷移するとともにエネルギーの余剰を光子として放出する現象である。これらの現象はそれぞれ1次の光学過程であるが、これらの現象の途中の過程には、例えば、電子-フォノン相互作用を代表とするような物質中の様々な相互作用による緩和現象が必ずあるはずである。このような現象は超高速で起こっており、格子振動と同程度の時間で生じているとすると、その時間は $\tau \sim 10^{-12}$ 秒程度となる。このような超短時間内におこる物質中の動的過程を観測するには、超高速分光法が有効である。

第4章 焼き付け乾燥法を用いた漆硬化

4.1 実験目的

一般に焼き付け乾燥法は 120～150℃の温度領域で、1～2 時間程度インキュベート（恒温）する。本実験では、さらに高湿度雰囲気下でインキュベートすることで、漆の透明性を増し、白色度を上げた白漆を作製することが目的である。

4.2 サンプルの作製方法

漆（生漆及び朱合漆，ハタノ株式会社）それぞれに白色顔料としてルチル型の TiO_2 を 1 : 1 の割合で混合し、スライドガラスに塗布した。測定には電子天秤（AUX120，島津製作所）を用いた。ルチル型の TiO_2 はアナターゼ型の酸化チタン（Grade ST-01，石原産業）を 1000℃で焼成したものを用いた。混合比については、文献に記載されている割合で行った⁹⁾。図 4.1 のように 1ℓビーカーを伏せた中で高湿度を保つため、100mlビーカーを設置し 90℃のお湯 100mlを入れた。サンプルは 100mlビーカー上に設置した。水の量については、以下の計算により導き出した値を参考にし、さらに湿度を 85～95%RH 付近に保つためにビーカーと設置面の隙間にアルミ箔を詰めた。図 4.1 の装置を高温器（横型高温器 EHT-IH，楠本化成）内に設置し、120～150℃でインキュベートした。この温度の種類は表 4.1 に示す様にした。

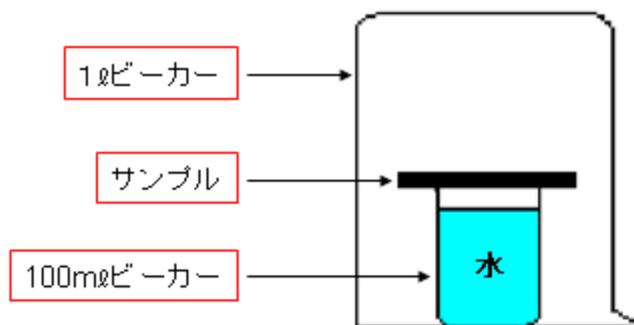


図 4.1 高湿度保持装置

表 4.1 サンプルの作製条件

	サンプル	温度条件 (°C)
#1	生漆 + TiO ₂	120
#2	朱合漆 + TiO ₂	
#3	生漆 + TiO ₂	130
#4	朱合漆 + TiO ₂	
#5	生漆 + TiO ₂	140
#6	朱合漆 + TiO ₂	
#7	生漆 + TiO ₂	150
#8	朱合漆 + TiO ₂	

ここで水量の決定した方法について記述する。Tetens の式①により、温度 T °C における飽和水蒸気圧 $E(T)$ hPa を求める。また、絶対湿度 a の値を、水蒸気の状態方程式②により求め、飽和水蒸気量を算出した。(表 4.1)

$$\textcircled{1} \quad E(T) = 6.11 \times 10^{7.5T/T+237.3} \quad (E(T) : \text{飽和水蒸気圧})$$

$$\textcircled{2} \quad a = \frac{217 \times e}{K} \quad (a : \text{絶対湿度}, e : \text{自然対数},$$

$K : \text{絶対温度})$

表 4.2 温度に対する飽和水蒸気量

温度 (°C)	飽和水蒸気量 (g / m ³)
120	1113.87
130	1484.36
140	1946.81
150	2516.12

この計算より、10ビーカー内の空間に 120~150℃それぞれ、約 1.1~2.5 g の水蒸気があれば、湿度 100%RH 近い雰囲気になると判断できた。また、100ml ビーカーに 100mlのお湯を張り、150℃雰囲気下で1時間インキュベートした際、20mlのお湯が残存していた。よってこの実験方法は妥当であること判断した。

4. 3 実験結果と考察

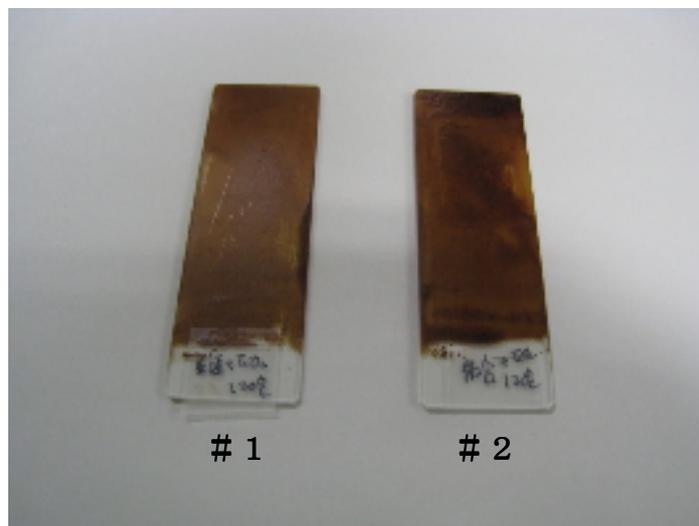


図 4.2 120℃でインキュベート

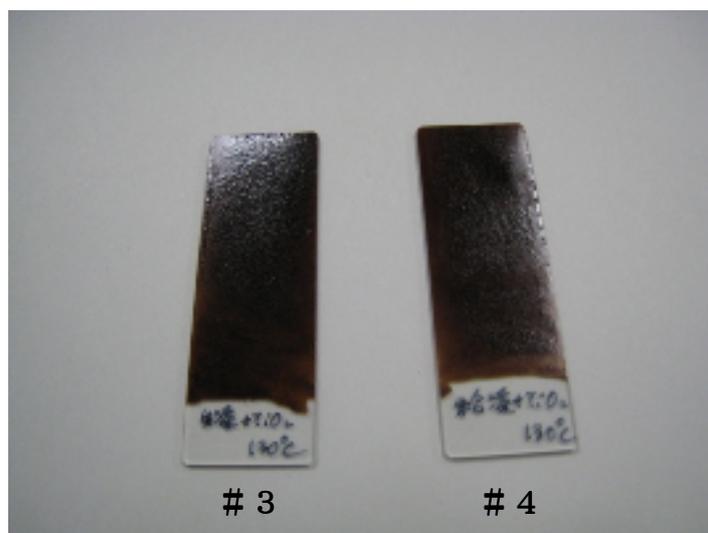


図 4.3 130℃でインキュベート

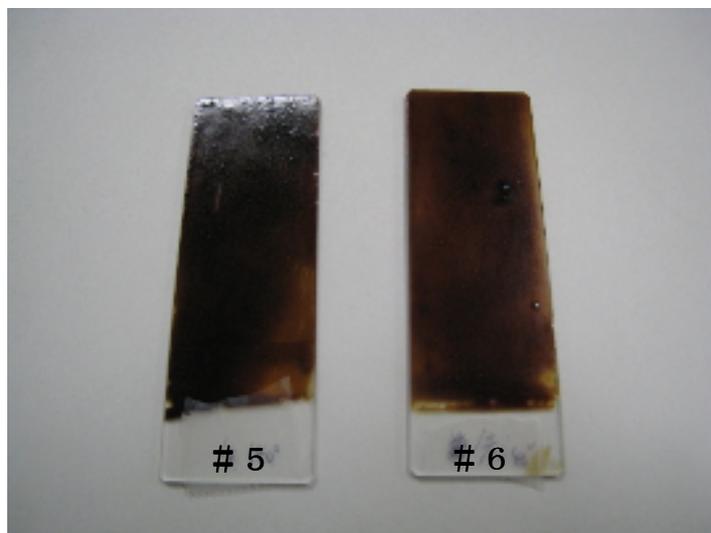


図 4.4 140°Cでインキュベート

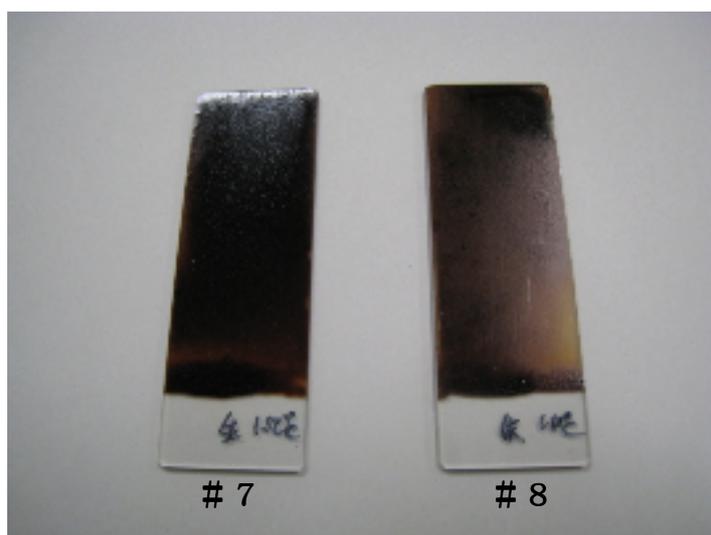


図 4.5 150°Cでインキュベート

○ 120°Cでインキュベートした# 1, 2については、通常の白漆のような色合いになった。# 1は通常の白漆のようになり、# 2は黒褐色になっているところもあった。

○ 130°Cでインキュベートした# 3, 4については黒褐色が強く出た。# 3は全体的に黒褐色になり、# 4は褐色で透けている部分も見られた。

○ 140°Cでインキュベートした# 5, 6についても黒褐色が強く出た。# 5は黒色が殆どを占めていた。# 6は褐色で透けている部位が多かった。

○ 150°Cでインキュベートした# 7, 8についても黒褐色が強く出た。# 7は黒色が殆どを占めていた。# 8は褐色の部分が見受けられた。

120°Cでインキュベートしたものは他の温度のものより白漆に近い色になったが、白色度を高める結果とはならなかった。

この原因として考えられるのは、以下の通りである。

1. ウルシオール酸化酵素であるラッカーゼが 50°Cの失活温度になる前に漆を黒色化するために十分な働きをした
2. 熱酸化によりウルシオールのカテコール環の酸化が進み、ウルシオールキノンが発生したせいで黒色化した

今回の実験から焼き付け乾燥法は、白漆の白色度を高める上では有効でないことが示唆された。

第5章 ～UV 硬化樹脂を用いた漆硬化

5. 1 UV 硬化樹脂を用いた予備実験

5. 1. 1 実験目的

漆に UV 硬化樹脂を混入した際の報告例は数少ない、そのため UV 硬化樹脂と漆、また TiO_2 を混合したときの挙動を検討する必要がある。また、UV 硬化樹脂に UV 照射したときは約 2 分で硬化したが、他の物質と混合させた際の硬化時間は UV の透過率が低くなるため長くなることが考えられた。

TiO_2 はアナターゼ型とルチル型があり、アナターゼ型は光触媒反応がある。通常、漆などに用いる顔料として使用されるのはルチル型であるが、一方粉末状のアナターゼ型の白色度がルチル型よりも良い。そこで、今回この二つの TiO_2 の比較実験を行い、実験結果で問題ないようであれば、アナターゼ型を白色顔料として用いる。

5. 1. 2 実験方法

サンプルは以下の 4 つを用意した。

表 5.1.1 サンプル

#1	アロニックス + 生漆
#2	アロニックス + 朱合漆
#3	アロニックス + TiO_2 (アナターゼ型)
#4	アロニックス + TiO_2 (ルチル型)

UV 硬化樹脂 (アロニックス UV3701, 東亜合成)、 TiO_2 はアナターゼ型の酸化チタンとルチル型酸化チタンを用いた。漆は前章と同様のものを用いた。サンプルの混合比は全て 1 : 1 (1/10 g) とし、サンプルを電子天秤を用いて測量後、クリップケースに投入し攪拌した。十分に攪拌できたら UV 照射装置 (UVCHiPH ERASER, G475 ランプ (15mW/cm³), Jelight Company) を

用いて時間経過を記録しながら硬化させた。

5. 1. 3 実験結果と考察

- # 1,2ともに20分程度のUV照射で硬化した。変色は起こらなかった。
- サンプル# 3については、攪拌した際に淡黄色に変色した。硬化時間は10分だった
- # 4は10分ほどのUV照射で白色の固体になった。

以上の実験結果により、白色顔料として用いるのはTiO₂（ルチル型）とし、漆、アロニックス、ルチル型を混合したときの紫外線照射は20分以上を目安に行うことにした。

5. 2 UV 硬化樹脂を用いた白色化の検討

5. 2. 1 実験目的

漆の重合によって黒色化の原因物質であるウルシオールキノンが生成される。そのため、漆の硬化は必然的に黒色化する運命にあるといえる。本実験ではウルシオールキノンの生成を抑えることで黒色化の進行を抑制することで、ルチル型 TiO_2 の白色を残すことを目指す。

5. 2. 2 実験方法

電子天秤にて 1g になるよう測定した生漆及び朱合漆とルチル型 TiO_2 、UV 硬化樹脂をクリップケース内で混合し、濾紙で TiO_2 の大きい粒子を取り除いた後、ピペットマン（ギルソン製）を用いて 1/10g の混合物をスライドガラスに塗布した。塗布した後に、ガラス棒で混合物を均一にするよう伸ばした。そのスライドガラスに、UV 照射装置を用いて UV を 20 分照射～硬化するまで行った。

表 5.2.1 サンプル

サンプル	混合比 (1/10 g)
#1 生漆 + TiO_2 (ルチル型) + アロニックス	1/ 1/ 1
#2 朱合漆 + TiO_2 (ルチル型) + アロニックス	1/ 1/ 1

5. 2. 3 実験結果と考察

- # 1 は UV 照射後 30 分で硬化し、茶褐色になった。
- # 2 は UV 照射後 30 分で硬化し、黄土色になった。

この実験では白色度を高めた白漆を作製することが出来なかった。今回このような結果になったのは、紫外線照射中に漆の酵素ラッカーゼによる重合が進んだことが示唆された。

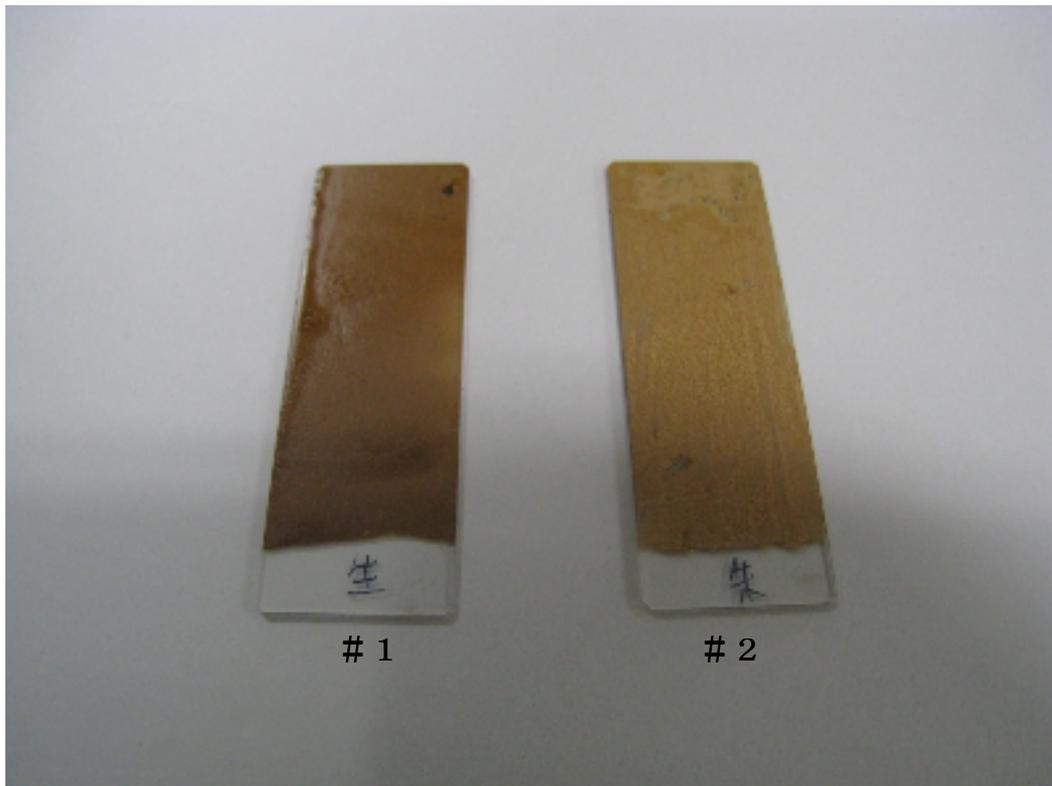


図 5.2.1 UV 照射後のサンプル

5. 3 N₂ガス雰囲気下での UV 硬化樹脂を用いた硬化法の検討

5. 3. 1 実験目的

前節の実験では紫外線照射により、茶褐色及び黄土色に着色した。この原因は、漆が酸化してしまったことが考えられた。そこで、窒素ガス雰囲気下で紫外線を照射することにより、漆の酸化を抑えながら UV 硬化樹脂混入の白漆を硬化させることを試みた。

5. 3. 2 実験方法

サンプルは前節と同様、以下の通りである。

表 5.3.1 サンプル

サンプル	混合比 (1/10 g)
#1 生漆 + TiO ₂ (ルチル型) + アロニックス	1/ 1/ 1
#2 朱合漆 + TiO ₂ (ルチル型) + アロニックス	1/ 1/ 1

電子天秤にて 1g になるよう測量した漆（生漆、朱合漆）とルチル型 TiO₂、アロニックスをクリップケース内で混合し、濾紙で TiO₂ の大きい粒子を取り除いた後、ピペットマンを用いてスライドグラスに塗布し、ガラス棒を用いてスライドグラス上に伸ばした。UV 照射装置を N₂ ガス雰囲気にしたポリエチレン製の袋中に設置し、スライドグラスを UV 照射装置に入れ、UV を 20 分～硬化するまで照射した。

5. 3. 3 実験結果と考察

- #1 は UV 照射後 40 分ほどで硬化し、普通の白漆よりも良い白色度の白漆膜となった。
- #2 は UV 照射後 40 分ほどで硬化し、やや赤みがかかった白漆膜となった。

N_2 ガスにより # 1, 2 ともウルシオール¹の酸化を抑制できていたため白色度が高くなったと考えられる。朱合漆の色が赤みがかったのは、紫外線を照射することで、生漆から朱合漆に精製する際に混入した油類が劣化したものと推測されるが、どのような油類が使用されているか不明なので、ここでは議論できない。硬化時間が大幅に長くなってしまった理由としては、漆や TiO_2 によって白漆の紫外線透過率が低くなり、膜内まで十分な紫外線が届かなかったため引き起こされたと示唆される。

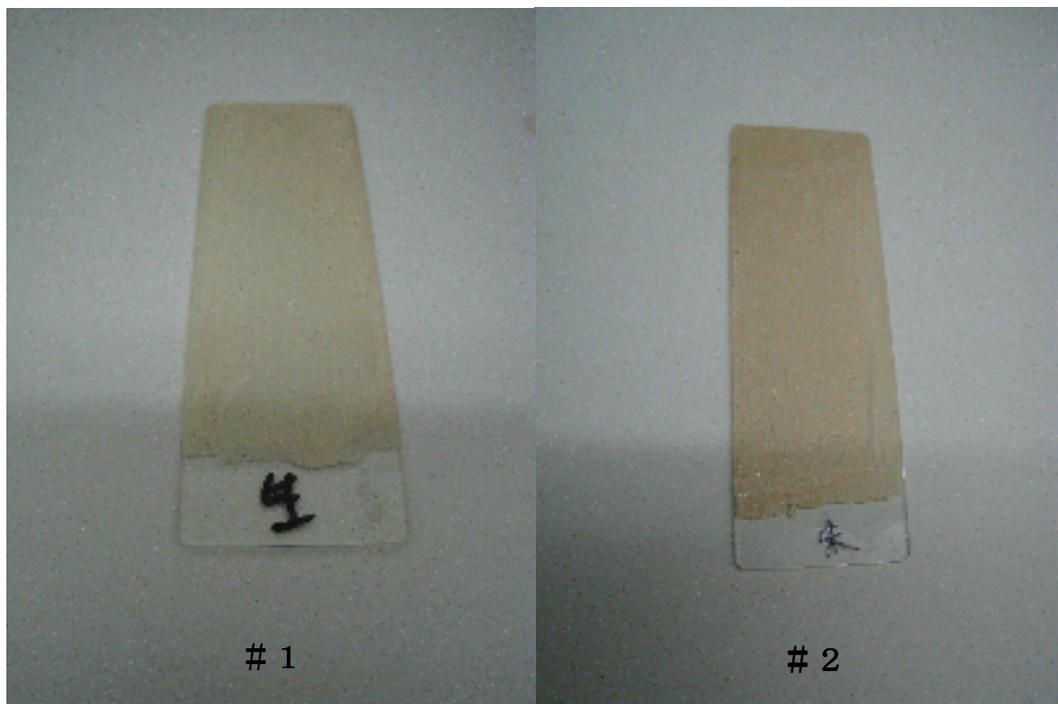


図 5.3.1 N_2 ガス雰囲気下 UV 照射後のサンプル

第6章 分光光度系によるスペクトル解析

6.1 実験目的

今回の実験で作製した白色度を高めた白漆と通常の方法で作製した白漆との白色度を分光光度系を用いて比較を行うことが本実験の目的である。

6.2 実験方法

第5章3節で作製した白色度を高めた白漆の吸収スペクトルを測定した。白漆はスライドガラス上に作製した。測定範囲は実際目に見える可視光域(390~800nm)とした。図6.1のようなスペクトルを持つハロゲンランプを光源とした。ハロゲンランプの光を Mechanical Chopper で周波数 f (545Hz) で変調をかけた後、サンプルに照射した。サンプル表面は平坦ではないため、サンプルから広がる反射光をレンズで集光し、光ファイバーを用いて焦点距離1mのシングル分光器 (SPEX1704) に導き、光電子増倍管 (浜松ホトニクス.R955) にて検出し、Lock in amp. (EG&G.Model 5210) で周波数 f の成分のみ増幅した後、パソコンに取り込んだ (図6.2)。

さらに通常製法で作製した白漆のスペクトルを提示した。これら3つのサンプルの反射スペクトルを白色と茶色絵の具の反射スペクトルと比較した。

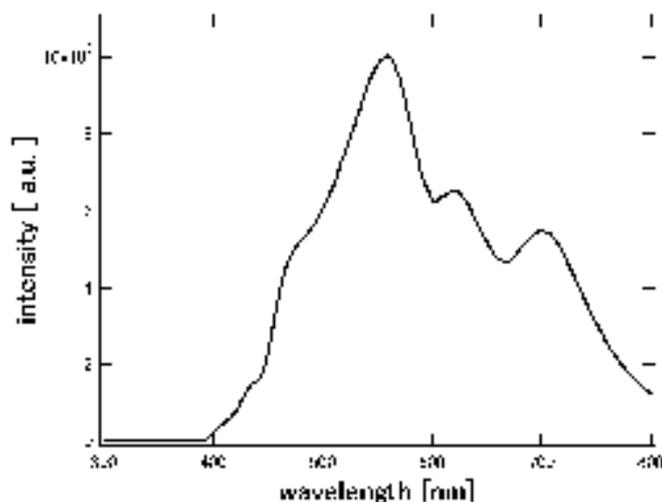


図6.1 ハロゲンランプスペクトル

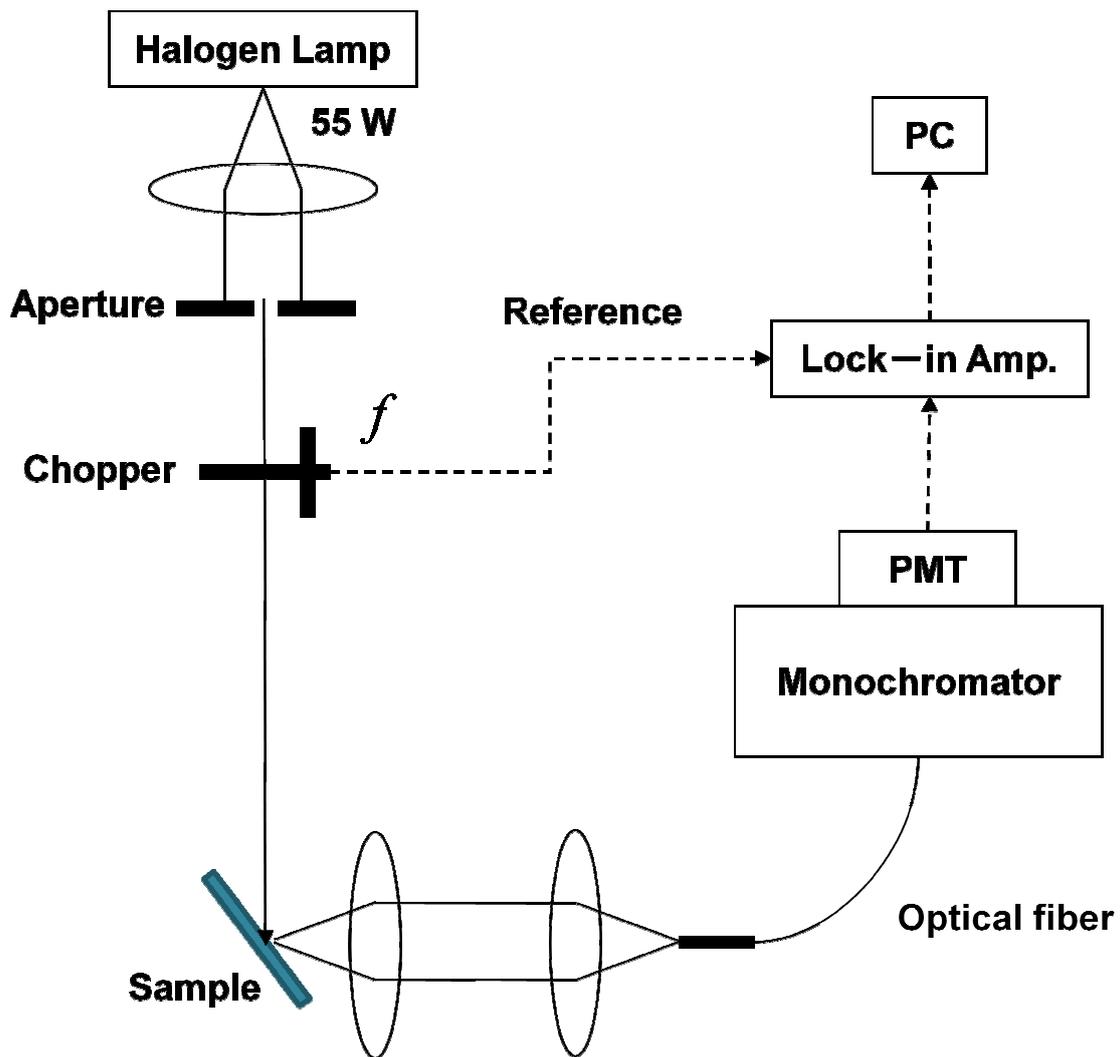


図 6.2 実験に用いた系

6. 3 実験結果と考察

反射スペクトルは図 6.3 のようになった。白色及び茶色絵の具の反射スペクトル (図 6.4) と比較すると、今回作製したサンプルは白色の絵の具と酷似したスペクトルになっていた。白色は可視光全体にフラットな反射を持ち、さらに反射強度は強くなっている。通常製法で作製した白漆は茶色の絵の具と酷似したスペクトルとなっていた。茶色は長波長側に強度の弱い反射スペクトルが観測できる。よって、今回作製した2つのサンプルは白色度が大幅に改善できたと判断できた。

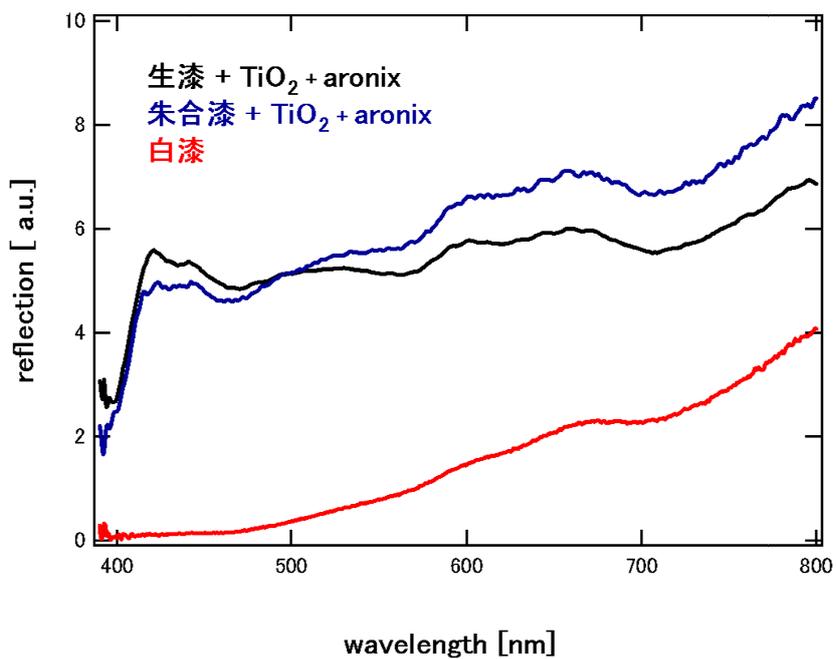


図 6.3 サンプルの反射スペクトル

引用：野本知理, “スペクトル色々”, 神戸大学, (2007)

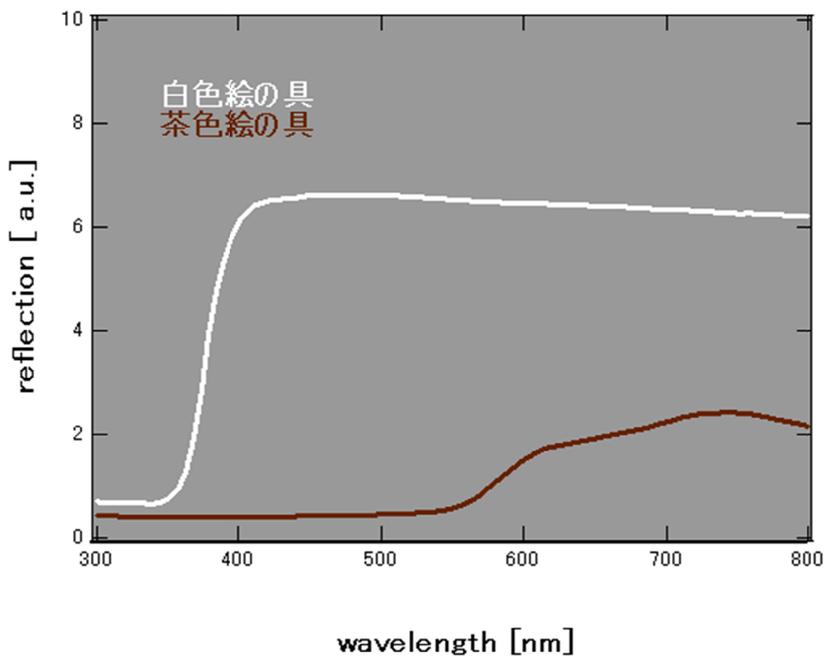


図 6.4 白色と茶色絵の具の反射スペクトル

第7章 白漆の性質を検討

7. 1 ESR を用いたラジカルによる検討

7. 1. 1 実験目的

漆には不対電子（ラジカル）が存在している。このラジカルは漆が重合する際に発生する $O\cdot$ （酸素ラジカル）であり、ESR 固有の値である g 値は 2.004 と我々の研究室 OB である橋本真希氏は報告している^[19]。漆に酸化チタンやアロニックスを漆と混合した際に酸素ラジカルに対してどのような影響を与えているか、またその波形が何を表しているか検討することが目的である。

7. 1. 2 実験方法

サンプルを ESR 試料管（RST-5 SSTD、ラジカルリサーチ株式会社）に投入して測定を行った。表 7.1.1 に示す硬化方法で、通常硬化と記述してあるものは、インキュベーター（PERSONAL DESKTOP INCUBATOR P-BOX-YA, SANPLATEC 製）を 30°C に保ち、水を張った容器を投入し湿度が 70~80%RH になるように設定した漆風呂で硬化させたものである。

1 の生漆については私が中間報告で発表した ESR 信号を用いた。# 2 は朱合漆を漆風呂で 7 日間インキュベートした。# 3 はアロニックスの液体を ESR 試料管に入れた。# 4 は # 3 を UV 照射装置を用いて 2 分間紫外線を照射し、硬化させたものである。# 5 及び # 6 は通常作製される白漆と同様な方法で作製するため、漆とルチル型 TiO_2 の混合比を 1 : 1 として混合したものを、室温 25°C、湿度 60%RH 前後に保った部屋にて 20 日安置し、硬化させた。これは、色漆は湿度を低くしゆっくり硬化させれば透明性の良い漆膜が得られるという経験則に基づいている^[9]。# 7 及び # 8 は、第 5 章、第 3 節で作製した白色度を高くした白漆である。

測定条件は表 7.1.2 に示す通りで、# 1 ~ 6 はパワー 0.01mW でマーカダイヤルを 700 とし、変調幅を 0.079mT で ESR 装置（RE-1 X, JEOL 製）を用いて測定した。# 7 ~ 8 については ESR 信号が小さくなったため、マーカダイ

イヤルを 450 にし、変調幅 0.079mT で測定した。

表 7.1.1 サンプル表

	サンプル	硬化方法
#1	生漆	通常硬化
#2	朱合漆	通常硬化
#3	アロニックス(液体)	-
#4	アロニックス(固体)	UV硬化
#5	生漆 + TiO ₂	常温硬化
#6	朱合漆 + TiO ₂	常温硬化
#7	生漆 + TiO ₂ + アロニックス	N ₂ ガス雰囲気下でUV硬化
#8	朱合漆 + TiO ₂ + アロニックス	N ₂ ガス雰囲気下でUV硬化

表 7.1.2 サンプルの測定条件

	Power (mW)	Marker number	Modulation width (mT)
#1	0.01	700	0.079
#2			
#3			
#4			
#5			
#6			
#7	1.0	450	
#8			

7. 1. 3 実験結果と考察

以下にサンプルから得られた ESR 信号を示す。

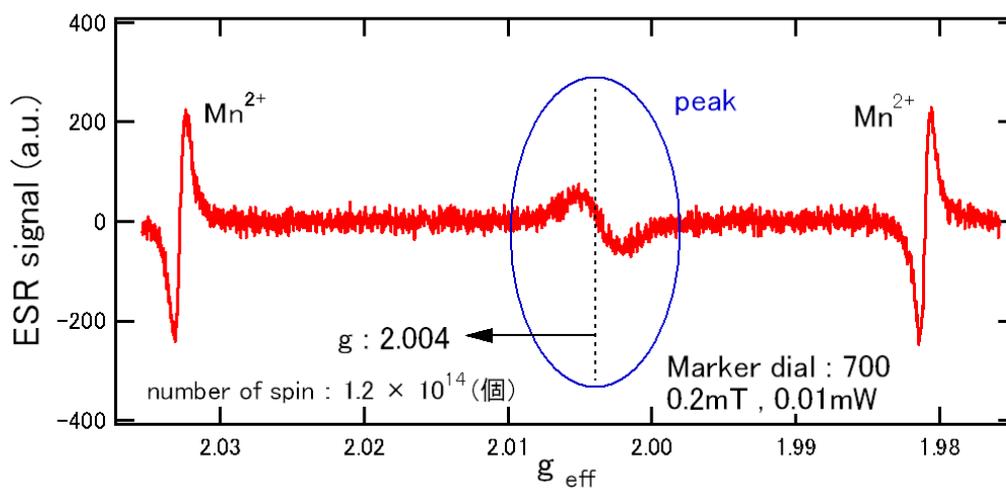


図 7.1.1 生漆

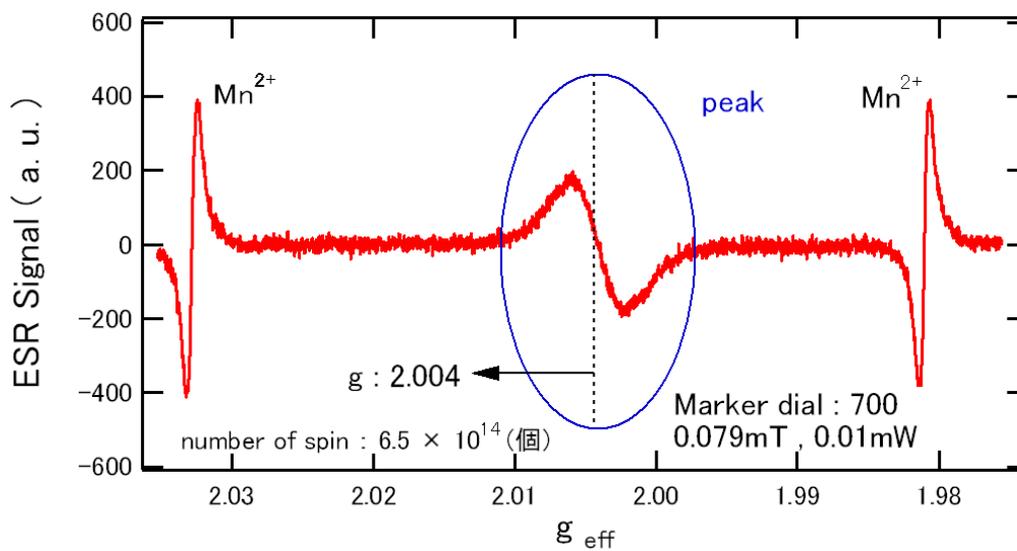


図 7.1.2 朱合漆

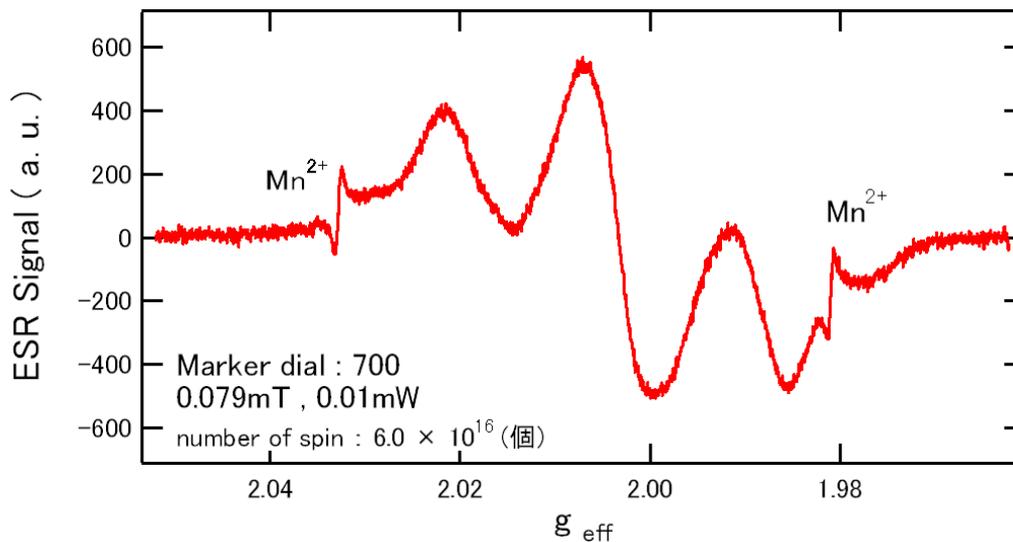


図 7.1.3 アロニックス (液体)

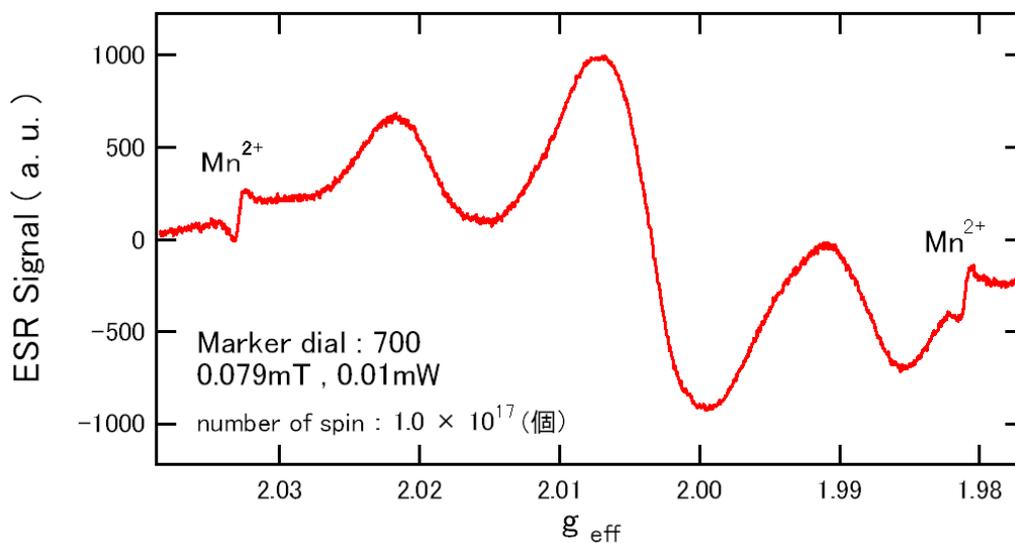


図 7.1.4 アロニックス (固体)

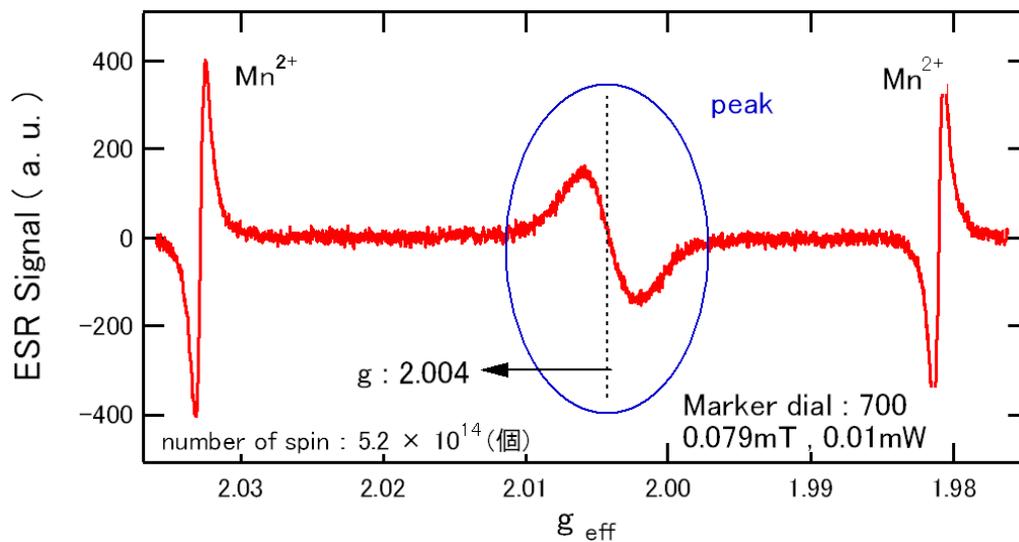


図 7.1.5 朱合漆 + TiO_2

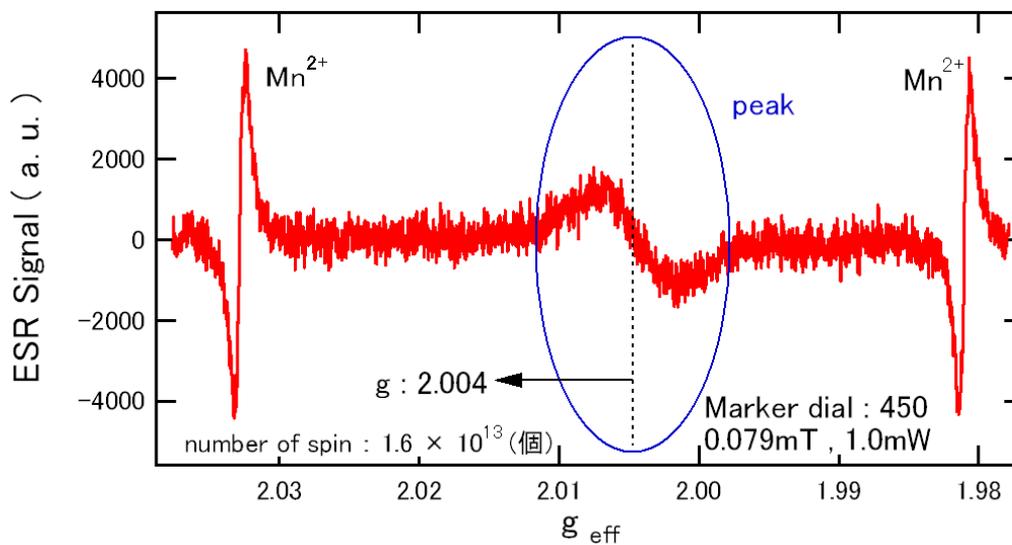


図 7.1.6 生漆 + TiO_2 + アロニックス

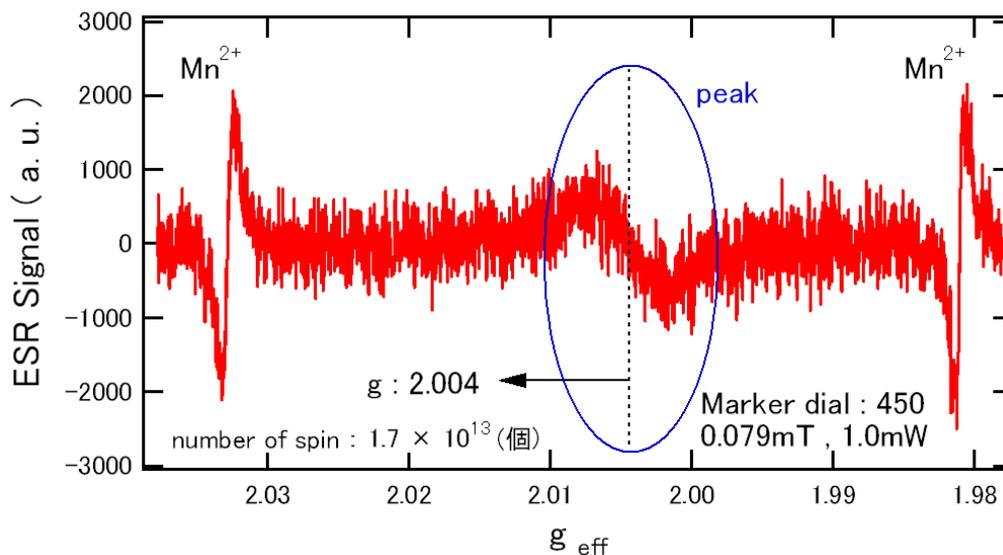


図 7.1.7 朱合漆 + TiO_2 + アロニックス

(1) サンプル D の ESR 信号は、液体状態であるサンプル C の信号よりも大きくなっている。この信号変化は UV 照射により活性化し、重合したアロニックスの分子の一部が取り残されてしまったことで、引き起こされたものだと考えられる。サンプル A、B に TiO_2 を混入した場合のサンプル E、F ではラジカル量は少なくなっているが、たいした変化ではない。

(2) 2.004 の g 値より、サンプル G,H の ESR 信号は酸素ラジカルの信号である。また、サンプル G,H のラジカル量は通常硬化した際の漆よりもはるかに低い値になった。このことに関しては以下の 4 つの内のどれかであると推測する。

1. アロニックスと漆と TiO_2 の攪拌が十分になされた状態で硬化された
2. アロニックスが過不足なく完全に硬化している
3. 漆は N_2 雰囲気下での硬化により、酸素ラジカルが発生していない
4. アロニックスのラジカルと漆の酸素ラジカルが結合し、ESR 不活性になっている

(3) 私の修士論文中間報告で、酸素ラジカルは重合に関与していること、抗菌効果に関与している可能性を示唆した。そのため、重合が進行していない可能性、さらに抗菌効果が弱くなっている可能性があった。重合については、第7章2節の実験で検討する。抗菌効果については第7章3節の実験で検討する。

7. 2 SEM による表面観察

7. 2. 1 実験目的

この実験では UV 硬化によって作製した白漆膜の重合の程度を検討することが目的である。漆重合の進行具合は表面にできた網目状の線の細かさでわかり、網目構造が細かければ細かいほど重合が進行していると判断できる。

7. 2. 2 実験方法

サンプルは第 5 章 3 節で作製した白漆膜を作製する。表 7.2.1 の # 1 及び # 2 の膜を Si 基板上に作製した。漆には導電性がないため、この漆膜にイオンスパッタリング装置 (SC-701 QUICK COATER, サンヨー電子製) を用いて金を蒸着させ、SEM 観察できるようにして測定を行った。走査電子顕微鏡は (JSM-5500 型, JEOL 製) を用いた。

表 7.2.1 実験サンプル

	サンプル	混合比
#1	生漆 + TiO ₂ (ルチル型) + アロニックス	1/ 1/ 1
#2	朱合漆 + TiO ₂ (ルチル型) + アロニックス	1/ 1/ 1



図 7.2.1 金蒸着について

7. 3. 3 実験結果と考察

倍率 100 倍での SEM 写真を図 7.2.2 及び図 7.2.3 に示す。さらに、比較として図 7.2.4 に生漆のみの SEM 写真を示す。

- # 1 は全体的に筋が入ったような表面であった。
- # 2 は平坦なところが多く、筋は # 1 と比べて長いものであった。

上記の2サンプルは生漆と比べ重合が進行していないことが示唆された。重合が進まなかった原因として、UV照射による重合では不十分であったことが考えられる。重合が不十分であった理由は以下の問題であると考えられる。

1. アロニックスの量が適性でなかった。
2. アロニックスと漆が重合を抑制するような反応をした。
3. UV照射時間が適当でなかった。
4. アロニックスとウルシオールが結合してしまった。

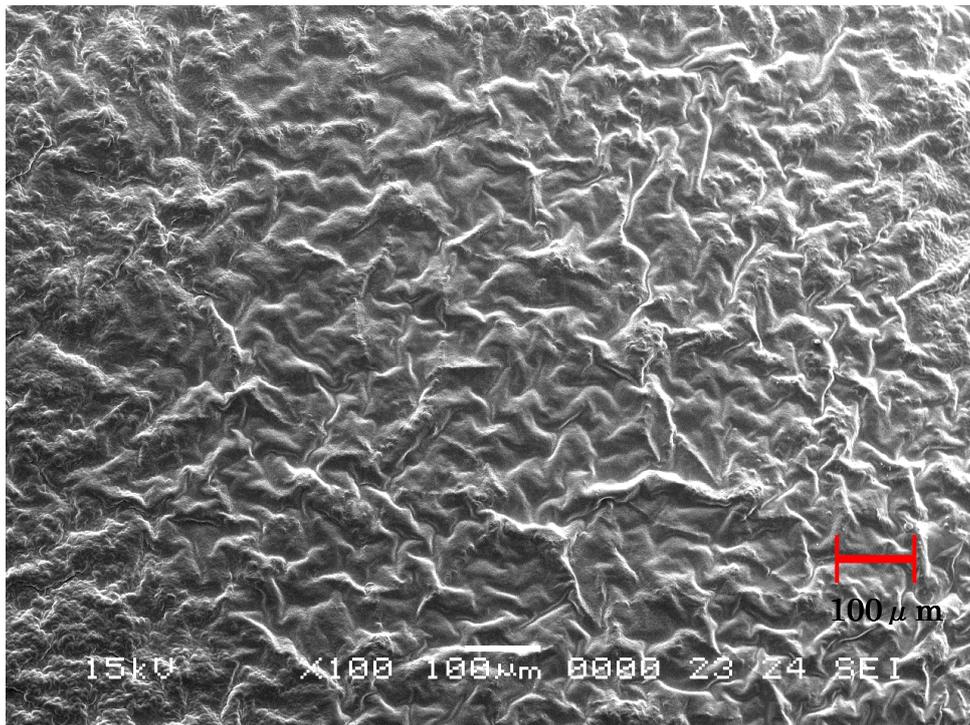


図 7.2.2 #1 の SEM 写真 (100 倍)

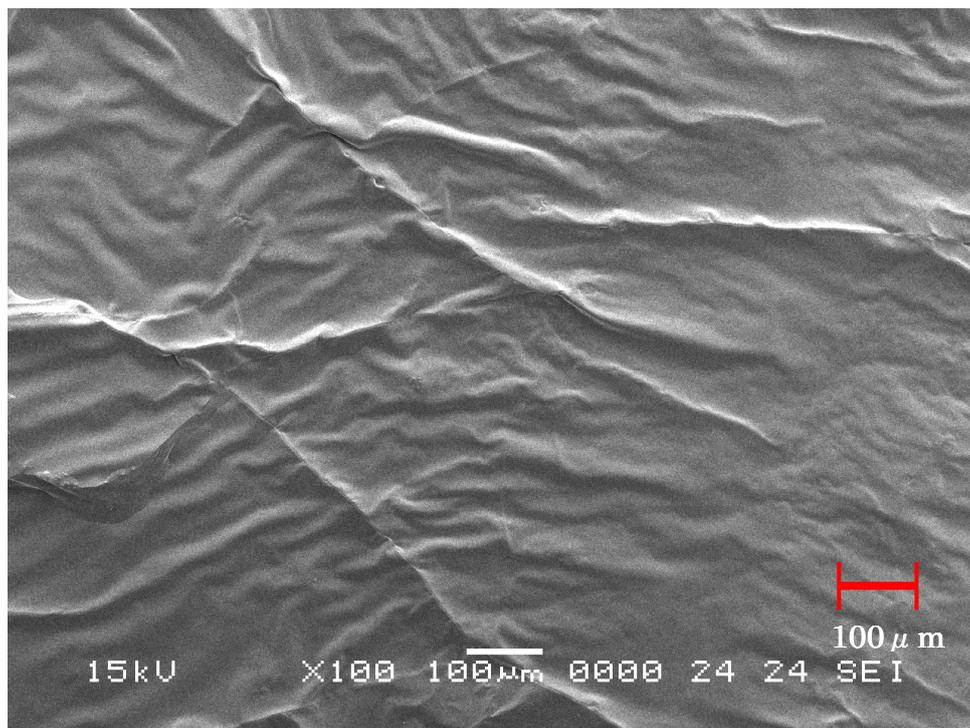


図 7.2.3 # 2 の SEM 写真 (100 倍)

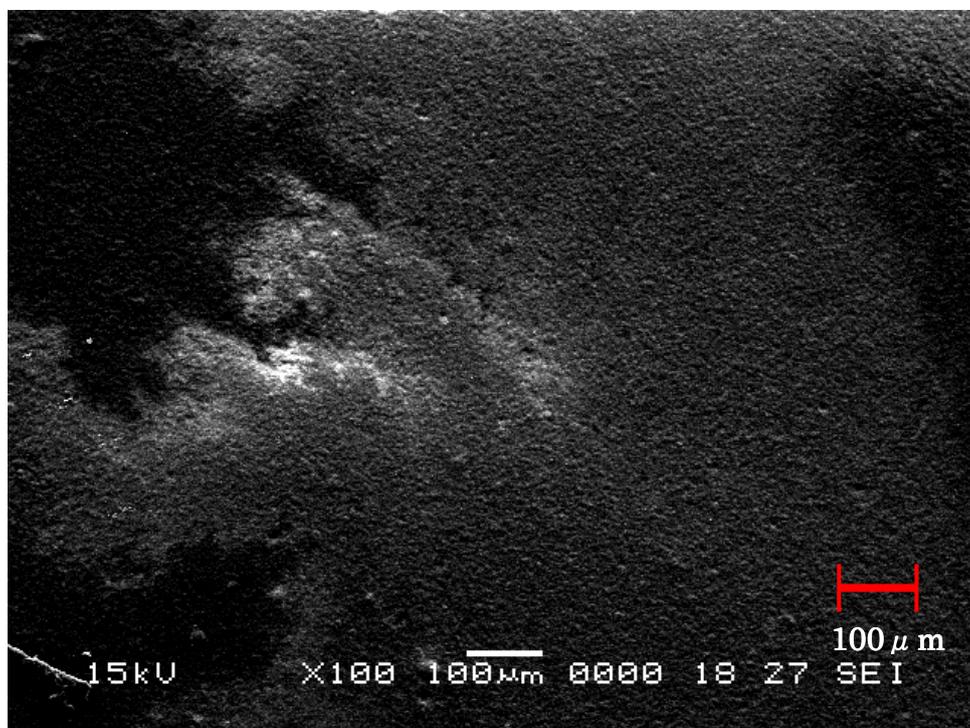


図 7.2.4 生漆のみの SEM 写真 (100 倍)

7. 3 抗菌試験

7. 3. 1 実験目的

漆には抗菌効果があると報告されている。今回作製した白色度を高めた白漆は、漆本来の抗菌効果が残っているかどうかを確認した。

7. 3. 2 実験方法

デコキシコレート寒天培地（アイサイエンス）に大腸菌（E.coli）を繁殖させた液体培地（日本製薬）を万遍なく攪拌し、白漆膜（A,B）を作製したスライドグラスを白漆膜が接するように伏せて置き、37°Cで1週間インキュベートした。

7. 3. 3 実験結果と考察

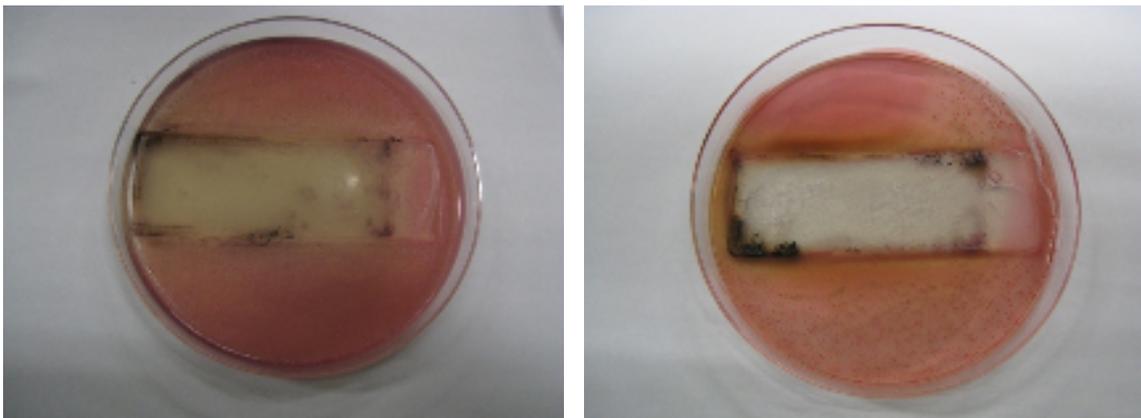


図 7.3.1 一週間経過後の培地（左：A，右：B）

図 7.3.1 は培地に白漆膜を設置して1週間経過後、スライドグラスを取り外し撮影したものである。ピンク色に見えるのが大腸菌である。サンプルを設置した箇所には大腸菌が繁殖していないことが確認できた。しかし、黒色のシミのようなものが付いていた。これは、37°Cという温度で不活性だったウルシオールが活性化してしまったと考えられる。

第8章 結論

白色を高める方法として漆自体の透明度を上げ、白色顔料の色を強く残す方法を検討した。そのために、高湿度雰囲気下で焼き付け乾燥法を実践することとした。漆は生漆及び朱合漆を用意した。湿度は 85~95%RH 付近で、120,130,140,150°Cの4条件で計8サンプル測定した。

しかしながら白色度の改善には至らなかった。この原因として以下の理由を考えた。

1. ウルシオールは酸化酵素であるラッカーゼが 50°Cの失活温度になる前に漆を黒色化するために十分な働きをした
2. 熱酸化によりウルシオールのカテコール環の酸化が進み、ウルシオールキノンが発生したせいで黒色化した

よって、焼き付け乾燥法は、白漆の白色度を高める上では有効でないことが示唆された。

漆の重合には必ずウルシオールキノンという中間体が発生する。ウルシオールキノンは黒色なので、漆の黒色化は宿命的と言える。前述した焼き付け乾燥法を用いた実験ではウルシオールの発生を抑制することが出来なかったと考えている。そこで、次に白漆の白色度を高める方法として、UV 硬化樹脂を漆に混入する方法を提案した。UV 硬化樹脂はアロニックスを用いた。UV 硬化樹脂と漆を混入した際の報告例は数少ないため、UV 硬化樹脂と漆、また TiO_2 を混合したときの挙動を検討する必要がある。その実験の結果、UV 硬化樹脂自体は2分ほどの UV 照射で硬化するのに対し、生漆や朱合漆に混入した場合、約10倍の時間がかかった。また、アナターゼ型酸化チタンとアロニックスを混入した場合、淡黄色に変化したため、以後の実験では白色顔料としてルチル型酸化チタンを使用した。

漆と TiO_2 とアロニックスの混合比は 1 : 1 : 1 である。この混合比は、上記の実験を元にした。混合物を室温 25°Cの部屋の中で UV 照射装置を用いて硬化させた。その結果、30分ほどで硬化した。色は生漆を混合したものが茶褐色、

朱合漆を混合したものが黄土色という結果になった。よってこの実験では白色度を高めた白漆を作製することが出来なかった。今回このような結果になったのは、紫外線照射中に漆の酵素ラッカーゼによる重合が進んだことが示唆された。

そこで、次にウルシオールを酸化を抑制する方法として N_2 ガス雰囲気下での硬化実験を行うことにした。サンプルは前述した2種類の混合物を用いた。UV装置をポリエチレン製の袋に入れ、袋内を N_2 ガス雰囲気にした。その後、UV照射し、硬化させた。その結果、生漆を混合したものは白色度の高まった白漆を得ることができた。朱合漆を混合したものは赤みを帯びていたが、従来の方法で作製する白漆と比べ白色度の高いものが出来た。

次に、上記の2サンプルと従来の方法で作製したものを可視光の吸収スペクトルで比較した。実験には分光光度系を用いた。その結果、両サンプルとも白色度が高まっていることがわかった。

さらに、ESRによるラジカル比較では多大なラジカル量を持つアロニックスと漆が混合することでラジカル量が激減することを見出した。この原因として以下の理由を考えた。

1. アロニックスと漆と TiO_2 の攪拌が十分になされた状態で硬化された
2. アロニックスが過不足なく完全に硬化している
3. 漆は N_2 雰囲気下での硬化により、酸素ラジカルが発生していない
4. アロニックスのラジカルと漆の酸素ラジカルが結合し、ESR不活性になっている

次に抗菌効果について検討した。ESR信号は酸素ラジカルであると橋本真希氏が報告しており、私は酸素ラジカルが抗菌効果の要因であると考えている。そのため、今回作製したサンプルは抗菌効果が弱まっている可能性があるとし唆された。そして実験を行った結果、抗菌効果があることを確認した。

最後にSEMを用いて表面を観察し、重合の進行具合を検討した。その結果、 $30^\circ C$ 、 $80\%RH$ で硬化させた生漆と比べ、重合が不十分だったことを見出した、その原因について以下のことが考えられた。

1. アロニックスの量が適性でなかった。
2. アロニックスと漆が重合を抑制するような反応をした。
3. UV 照射時間が適当でなかった。
4. アロニックスとウルシオールが結合してしまった。

まとめ

生漆、ルチル型 TiO_2 、アロニックスを 1 : 1 : 1 で混合し、 N_2 ガス雰囲気下で UV 照射を 30 分間行った結果、白色度が従来の白漆よりも良い白漆が作製できた。ESR 評価の結果、酸素ラジカルの減少が認められたが抗菌効果はあった。しかし、漆風呂を用いて硬化させた漆と比べると重合が不十分であったため実際に使用することはできないものとなってしまった。

N_2 ガス雰囲気での UV 照射は有用であると考えているので、今後は UV 硬化樹脂を別のものに代えて実験を行えば良いと推測する。さらに、UV 硬化樹脂と漆の成分が結合しているか検討するためには ESR 法その他、分子の結合モードを調べることができる FT-IR が有効であると考えられる。

参考文献

- [1] 大藪泰, 阿佐見徹, “色漆塗膜の色彩領域拡大とその問題”, 塗装工学 22 卷 1 号・p30-39, (1987)
- [2] 大藪泰, 阿佐見徹, “うるし塗装特集 漆の色と色漆”, 塗装工学 26 卷 6 号・p275-283, (1977)
- [3] 阿佐見徹, 大藪泰, 山内明, 色材, 58, p129, (1985)
- [4] 木下稔夫, “職業訓練大学校塗装科卒業論文” (1985)
- [5] 林保美, 高橋秀人, “漆器製品の品質向上に関する研究”, 神奈川県工指, (1990)
- [6] 小磯稔, “芸術分類の様態と原理” (久保尋二編著), 多賀出版, p139, (1989)
- [7] 小磯稔, “塗装工学”, 25 卷, p144, (1990)
- [8] 中西正, 村田明宏, “平成 3 年岐阜県工芸試研究報告”, p20, (1992)
- [9] 寺田晃, 小田圭昭, 大藪泰, 阿佐見徹, “漆～その科学と実技～”, 理工出版社, p203
- [10] R.Oshima, Y.Yamauchi, C.Watanabe, J.Kumanotani, “J.Org. Chem”, 50, 2613, (1985)
- [11] Y.Yamauchi, J.Kumanotani, “J.Chromatogr”, 210, 512, (1981)
- [12] J.Kumanotani, T.kato, “IUPAC Macromol Chem”, (Butapest, 1969), reprint,V, p105
- [13] Y.Yamauchi, M.Takada, R.oshima, J. kumanotani, M.seno , “J.Chromatogr”, 408, 171, (1987)
- [14] 見城敏子, “色材”, 46, 420, (1973)
- [15] J.Kumanotani, “Fatipecc Kongress”, Vol II, 205
- [16] J.H.P. Tyman, A.J.Matthews, “J.Chromatogr.”, 235, 162, (1983)
- [17] 渡部修, “漆の硬化反応に及ぼす温度－湿度の関係”, 色材, 77[8], 350-354, (2004)
- [18] むかひら研究, 走査型電子顕微鏡(SEM)の原理,
<http://members.at.infoseek.co.jp/mukahira/kenkyu/SEM> (2009/02/14)
- [19] 橋本真希, “ESR 観察によるうるしの固化／劣化機構の研究”, 香川大学大学院, (2008), 修士論文

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切丁寧なご指導を頂きました神垣良昭教授に心より感謝の意を表します。また、実験に用いる器具なども購入していただき充実した研究設備を提供して下さいましたことを重ねて御礼申し上げます。

掛川寿夫教授には、抗菌試験について丁寧なご指導を賜りました。また、掛川研究室の設備を貸して下さいました。感謝の意を表します。

本論文に対してさまざまな角度から適切なお助言を頂きました教授方々に深く御礼申し上げます。

研究設備を整えるために協力してくれた佐藤倫代氏に御礼申し上げます。

本論文を作成するにあたり、貴重なアドバイスをして下さった小柴研究室の藤井健輔氏に感謝致します。

分光光度系を一緒に測定し、指導してくれた中西研究室の内田祥久氏および松本祐介氏、光源であるハロゲンランプを貸してくれた伊藤研究室の吉村直弘氏に感謝致します。

SEMの使用方法を指導してくれた小柴研究室の熊本玄昭氏と小川研究室の武内誠一氏には大変お世話になりました。

研究室の先輩である平田聡氏と武内祐也氏は研究設備の充実化をしてくださいました。

橋本真希氏は貴重な実験データや資料を残してくださいました。

土岐篤史氏には、研究分野が異なっているにも関わらず、貴重な意見を頂きました。さらに、研究室の運営を行う上で良く働いてくれたことを感謝します。

研究室生間の交流を図る上で、奔走してくれた安藤慎一郎氏のおかげで研究室生活は充実したものになりました。

研究室の雰囲気をよくするために丹原健治氏は働き、研究についての議論を研究室生間での意見交換を円滑なものにしてくれました。

泉敬史氏は就職担当として研究室生の就職活動の向上に努めてくれ、心配の種を取り除き、平穏な研究生活を与えてくれました。

塩谷宏光氏は研究に対して鋭い質問をしてくれ、質の高い研究にするための手伝いをしてくれました。

三藤裕之氏は頭を使った議論をするために身を挺して協力してくれました。

森川瞳氏は研究というのはいかなるものかということを自ら実行することで、ポテンシャルの向上をしてくれました。

まだまだ書き足りませんが、さまざまな人の助けがあってこの論文は成り立っています。その皆様に感謝致しております。

最後に、大学生活及び大学院生活を過ごす上で多大なる支援をしてくれた祖父をはじめとした家族に心より感謝の意を表します。